
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B2612 – Elektrotechnika a informatika

Studijní obor: 1234R567 – Název studijního oboru

**Imobilizace anorganických kontaminantů ve
vodných roztocích pomocí nanoFe⁰**

**Immobilization of Anorganic Contaminants
in Water Solutions by nanoFe⁰**

Bakalářská práce

Autor: **Vlastimil Antoš**

Vedoucí práce: Ing. Štěpánka Klímková

Konzultanti: Ing. Jaroslav Nosek

Ing. Lenka Lacinová

V Liberci 15. května 2009

Zadání

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé bakalářské práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé bakalářské práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědom toho, že užít své bakalářské práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum

Podpis

Poděkování

Chtěl bych poděkovat své vedoucí bakalářské práce Ing. Štěpánce Klímkové za podporu, konzultace a věnovaný čas při vypracovávání této bakalářské práce. Dále děkuji Ing. Lence Lacinové za analýzu odebraných vzorků.

V neposlední řadě bych rád poděkoval rodičům za podporu, umožnění studií a vypracování bakalářské práce.

Abstrakt

Bakalářská práce byla zaměřena na ověření schopnosti železných nanočástic imobilizovat anorganické kontaminanty ve vodných roztocích. Cílem pokusů bylo ověřit schopnost nanočástic železa imobilizovat těžké kovy a ověřit možnost využití v praxi. Práce je rozdělena do dvou samostatných částí. V teoretické části jsou popsány vlastnosti některých těžkých kovů (olova, zinku, arsenu a kadmia) a jejich vliv na zdraví člověka. Poté jsou zde popsány metody výroby a vlastnosti železných nanočástic a zároveň možnosti jejich využití pro imobilizaci kovových iontů.

V praktické části byly ověřovány imobilizační schopnosti železných nanočástic pomocí kolonových testů. Nejprve byla imobilizace testována na laboratorně připravených roztocích olova a zinku a následně na vzorku reálně znečištěné vody ze Stráže pod Ralskem, která byla znečištěna chemickou těžbou uranu.

V rámci práce byla navržena a optimalizována metodika kolonových pokusů pro ověření využití nanoželeza k imobilizaci kovů. I přes určité komplikace se podařilo zjistit, že pomocí železných nanočástic lze s dobrou účinností imobilizovat zejména arsen a molybden.

Klíčová slova: Železné nanočástice, imobilizace, těžké kovy, kolonové testy.

Abstract

The goal of this bachelor thesis was to evaluate the immobilization of inorganic contaminants by nanoscale zero-valent iron particles (nZVI) in aqueous solutions. Experiments have been performed to verify the immobilization of heavy metals by iron nano-particles and to test this method for practical use.

The work is divided into two parts. In the theoretical part, characteristics of selected heavy metals (Pb, Zn, As, and Cd) and their effects on human health are described. Next, technologies for iron nanoparticles production, characteristics of nZVI and the feasibility of immobilization of metal anions by nZVI are depicted.

Columns tests have been performed to study and evaluate the immobilization by nZVI. First, the immobilization was tested on solutions of Pb and Zn prepared in laboratory. Then, we test the real contaminated groundwater samples from the Stráž pod Ralskem site, where uranium had been extracted by leaching.

During our work an optimized column tests methodology to verify the use of nZVI for metals immobilization was proposed. In spite of some complications, according to our results of the column tests, it can be concluded that immobilization by nZVI is especially efficient to treat As and Mb.

Keywords: nanoiron particles, immobilization, heavy metals, column tests.

Obsah

Prohlášení.....	4
Poděkování.....	5
Abstrakt.....	6
Abstract.....	7
Úvod.....	13
1 Teoretická část.....	14
1.1 Těžké kovy.....	14
1.1.1 Vliv těžkých kovů na živé organismy.....	15
1.1.2 Těžké kovy v životním prostředí.....	15
1.1.3 Olovo.....	16
1.1.4 Arsen.....	18
1.1.5 Kadmium.....	20
1.1.6 Zinek.....	22
1.1.7 ICP-OES.....	25
1.2 Nanočástice železa.....	26
1.2.1 Vlastnosti nanoželeza.....	26
1.2.2 Metody přípravy nanomateriálů.....	32
1.3 Imobilizace kovových iontů pomocí nanoFeO.....	37
1.3.1 Imobilizace arsenu.....	37
1.3.2 Imobilizace chromu a olova.....	38
2 Experimentální část.....	39
2.1 Metodika.....	39
2.1.1 Příprava zásobních roztoků a náplně kolon.....	39
2.1.2 Příprava kolony.....	40
2.1.3 Spuštění kolonových testů.....	42
2.1.4 Odběr a měření vzorků.....	43
2.2 Výsledky a diskuze.....	44
2.2.1 Experimenty s laboratorními roztoky.....	44
2.2.2 Experiment se znečištěnou vodou ze Stráže pod Ralskem.....	52
Závěr.....	57
Literatura.....	58

Seznam obrázků

Obr. 1 Galenit olověná ruda.....	1
Obr. 2 Olovo	1
Obr. 3 Arsen, Polsko	1
Obr. 4 Šedočerný ledvinitý arsen, Jáchym.....	1
Obr. 6 Kadmium 2	1
Obr. 5 Kadmium 1	1
Obr. 7 Žlutý malířský pigment CdS.....	1
Obr. 9. Zinek ⁸	1
Obr. 8. Sfalerit-zinková ruda.....	1
Obr. 10 ICP-OES	1
Obr. 11 Schéma core-shell struktury.....	1
Obr. 12 TEM snímky Fe ^{H2}	1
Obr. 13 TEM snímky Fe ^{BH}	1
Obr. 14a (A) Hologram řetězce nanočástic.	1
Obr. 14b (B) Mapa vrstevnicových fází extrahovaných z hologramu	1
Obr. 15 FESEM snímky železných nanočástic.....	1
Obr. 16 Magnetická fázová mapa řetězců železných nanočástic.....	1
Obr. 17 Principy výrobních metod nanočástic.....	1
Obr. 18 Fotografie kolony.....	1
Obr. 19 Schéma kolony.....	41
Obr. 20 Celá aparatura	1

Seznam tabulek

Tab. 1 Vlastnosti olova	16
Tab. 2 Vlastnosti arsenu.....	18
Tab. 3 Vlastnosti kadmia	20
Tab. 4 Vlastnosti zinku	22
Tab. 5 Kolony	42
Tab. 6 Naměřené hodnoty kolony A.....	44
Tab. 7 Hodnoty pH vzorků experimentu A.....	45
Tab. 8 Naměřené hodnoty kolony B.....	49
Tab. 9 Hodnoty pH vzorků experimentu B.....	50
Tab.10a Naměřené hodnoty kolony C	52
Tab.10b Naměřené hodnoty kolony C	53
Tab. 11 Hodnoty pH vzorků experimentu C.....	53
Tab.12a Naměřené hodnoty kolony D	54
Tab.12b Naměřené hodnoty kolony D.....	54
Tab. 13 Hodnoty pH vzorků experimentu D.....	54

Seznam grafů

Graf. 1 Obsah olova na výstupu z kolony A.....	46
Graf. 2 Obsah železa na výstupu kolony A.....	47
Graf. 3 Procentuálně vyjádřená koncentrace Pb a Fe oproti původním hodnotám.....	48
Graf. 4 Experiment A úspěšnost imobilizace.....	48
Graf. 5 Procentuálně vyjádřená koncentrace Zn a Fe oproti původním hodnotám.....	51
Graf. 6 Hodnoty pH vzorků experimentu B.....	51
Graf. 7 Procentuálně vyjádřená změna koncentrace kovů v experimentu C	55
Graf. 8 Procentuálně vyjádřená změna koncentrace kovů v experimentu D	55

Seznam použitých zkratk a symbolů

A_r	relativní atomová hmotnost
BET	metoda na stanovení specifického povrchu
c	koncentrace látkového množství
CVC	chemická kondenzace páry (Chemical vapor condensation)
DNA	nukleová kyselina
EPA	U. S. Environmental Protection Agency
FESEM	autoemisní elektronová mikroskopie (Field Emission Scanning Electron Microscopy)
ICP-OES	emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IGC	kondenzace v inertním plynu (Inert gas condensation)
IUPAC	Mezinárodní unie pro čistou a užitnou chemii (International Union of Pure and Applied Chemistry)
LAC-14	typ nanočástic železa
LFS	sprejování tekutým plamenem (Liquid flame spray)
nanoFe^0	elementární nanočástice železa
RNIP	komerčně dostupné nanočástice $\text{Fe}^{\text{H}2}$ (Toda Kogyo Corporation)
SPD	těžká plastická deformace (Severe plastic deformation)
t	čas
TEM	transmisní elektronový mikroskop
t_t	teplota tání
t_v	teplota varu
USSP	ultrazvukové brokování (Ultrasound shot peening)
VP 26	označení vrtu a výluhového pole v lokalitě Stráž pod Ralskem
WHO	Světová zdravotnická organizace (World Health Organization)
XPS	rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	rentgenová difrakce (X-ray diffraction)

Úvod

Anorganické kontaminanty obsažené ve vodě představují vážnou hrozbu pro zdraví člověka. Pravidelným požíváním těchto kontaminantů se člověk vystavuje nebezpečí chronických nemocí, dokonce v některých případech i smrtelnému nebezpečí. Vzhledem k vysoké schopnosti kumulace anorganických kontaminantů, především těžkých kovů, v živých organismech může být lidské zdraví ohroženo jak přímou konzumací znečištěné vody, tak i požitím rostlin či živočichů pocházejících z kontaminovaných oblastí. Takovýchto oblastí je bohužel i přes veškerou snahu o jejich sanaci na světě stále mnoho. Především se jedná o znečištění, za která může sám člověk, ať se jedná o úniky jedovatých látek z továren nebo pozůstatků z chemické těžby. Všechno má jedno společné: jedná se o závažný problém, který se musí začít řešit. A to je jeden z hlavních důvodů, proč se v současné době mnoho odborníků snaží objevit co nejúčinnější, nejlevnější a nejsnadnější způsob dekontaminace znečištěných vod.

Tato bakalářská práce se zabývá jednou z těchto možností. A to využitím nanočástic elementárního železa k dekontaminaci znečištěných vod anorganickými sloučeninami, především těžkými kovy. Sanační využití železných špon v propustných reaktivních bariérách je všeobecně známo, stejně jako jeho nedostatky. Hlavním důvodem výzkumu možnosti použití nanočástic elementárního železa je jejich malá velikost, která zvyšuje účinnost reakce s kontaminanty a zároveň umožňuje mnohem větší míru migrace těchto částic v kontaminovaných oblastech. Díky této velké migraci je možné aplikovat nanočástice pomocí vrtů přímo do ložiska kontaminace. Další výhodou je, že narozdíl od jiných sanačních způsobů se nemusíme zabývat odstraněním sanačního materiálu, protože oxidované železo nemá žádné toxické účinky a je přirozenou součástí prostředí.

Hlavním cílem, bylo zjistit, za jakých podmínek jsou schopny nanočástice železa imobilizovat těžké kovy z kontaminovaných vod. Experimentální část této bakalářské práce je zaměřena na laboratorní experimenty zabývající se imobilizací vybraných kovů. Tyto experimenty probíhaly na bázi kolonových testů ve vhodně navržené aparatuře. Cílem pokusů bylo ověřit schopnost nanočástic železa (LAC-14) imobilizovat těžké kovy a ověřit možnost jejich využití v praxi.

1 Teoretická část

Tato část bakalářské práce se zabývá základními vlastnostmi vybraných těžkých kovů. Je zde vysvětlena metoda měření (ICP-OES) ke stanovení koncentrace jednotlivých kovů. Dále jsou zde popsány základní vlastnosti železných nanočástic a metody jejich výroby a zároveň možnosti jejich použití pro imobilizaci chromu, olova a arsenu.

1.1 Těžké kovy

Těžké kovy jsou základní prvky, s kovovými vlastnostmi, mezi něž patří zejména přechodové (tranzitní) kovy, některé polokovy, lanthanoidy a aktinoidy. Existuje mnoho různých definic těžkých kovů, některé vyčleňují těžké kovy podle hustoty, jiné jsou založené na atomovém čísle nebo atomové váze, a další na chemických vlastnostech nebo toxicitě. Definice těžkých kovů založená na hustotě těžké kovy definuje takto: Těžké kovy jsou chemické prvky s hustotou, která je nejméně pětinásobkem hustoty vody. Hustota vody je 1 kg/l (1000 kg/m^3 při 4°C). Některé velmi známé toxické kovové základní prvky s hustotou, která je nejméně pětikrát větší než voda jsou arsenik (5700 kg/m^3), kadmium (8650 kg/m^3), železo (7900 kg/m^3), olovo (11340 kg/m^3) a rtuť (13546 kg/m^3).² Z hlediska toxicity můžeme mezi těžké kovy řadit i prvky lehčí než uhlík, ale naopak některé z nejtěžších kovů mezi ně neřadíme. V některých technických zprávách IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry-Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii) byl termín “těžký kov” nazván nesmyslným a matoucím, kvůli protikladným definicím a postrádajícimu souvislému vědeckému základu. Proto je lepší používat výraz toxický kov, pro který je přesná definice jen jedna. Toxické kovy jsou kovy mající toxické účinky. Jejich výskyt v životním prostředí může být přirozeného nebo antropogenního charakteru. To, že jsou tyto kovy označovány jako toxické, spočívá zejména v jejich koncentraci v různých složkách životního prostředí, která může být vyšší, než je

optimální. Významnou skupinou toxických kovů jsou těžké kovy. Nejčastějšími těžkými kovy jsou tranzitní kovy jako měď, olovo, zinek, atd.^{1,2,3}

1.1.1 Vliv těžkých kovů na živé organismy

Živé organismy vyžadují různé množství některých těžkých kovů, ale ostatní těžké kovy jsou pro ně jedovaté. Například lidské tělo potřebuje v malých dávkách železo, kobalt, měď, mangan, molybden a zinek (tzv. biogenní prvky). Ale i tyto kovy v nadměrných dávkách mohou vést ke zničení organismu. Další těžké kovy jako rtuť, plutonium a olovo jsou toxické kovy, které nemají žádný známý prospěšný vliv na lidský organismus, a jejich hromadění v lidském těle může časem způsobit vážné nemoci v krajních případech i smrt. Určité prvky, které jsou pro lidský organismus normálně toxické, mohou být za určitých podmínek pro lidský organismus relativně prospěšné nebo pro jisté organismy nezbytné, například vanad, wolfram a dokonce i kadmium.^{1,2,3}

1.1.2 Těžké kovy v životním prostředí

Těžké kovy jsou ve stopových koncentracích přirozenou součástí hornin a půdy. Některé z nich však mohou vlivem vysokého obsahu v matečné hornině i v přirozených podmínkách dosahovat v půdě toxických koncentrací (například olovo, kadmium, nikl, selen). Mobilita těžkých kovů, tedy tendence k jejich uvolňování z matečných hornin, závisí na hodnotě pH daného systému (vody a potažmo pevné složky). V převážné většině případů je však vysoký obsah těžkých kovů v půdě způsoben lidskou činností. Mezi hlavní příčiny zvýšených koncentrací těžkých kovů v životním prostředí patří těžba a zpracování rudy, příprava jaderného paliva, spalování fosilních paliv, hnojení a aplikace pesticidů, komunální odpad, čistírenské kaly, ale i vyluhování kovových iontů z půdy do jezer a řek kyselým deštěm. Například hlavním zdrojem chromu a kadmia je galvanické pokovování. Imise prachových částic, s adsorbovanými těžkými kovy se nerozkládají a proto představují různé druhy problémů s jejich odstraněním z životního prostředí. V současné době jsou pokusně používány rostliny nebo mikroorganismy k odstraňování některých těžkých kovů z životního prostředí například kadmia, mědi, olova, uranu a dalších. Tyto procesy jsou nazývány bioremediace a fytoremediace.^{1,2,3}

1.1.3 Olovo



Obr. 1 Galenit olověná ruda



Obr. 2 Olovo⁴

Tab. 1 Vlastnosti olova⁴

Chemická značka	A _r [g/mol]	Atomové číslo	Hustota [g/cm ³]	Tvrdost	t _t [°C]	t _v [°C]
Pb	207,2	82	11,34	1,5	327,5	1749

Základní vlastnosti

Olovo je lesklý měkký stříbrošedý kov s malou korozivostí. Je velmi kujné a tažné, ale je špatným vodičem elektřiny. Přidáním malého množství jiného kovu (např. antimonu) se stává tvrdším. Olovo je velmi toxický kov, na který můžeme narazit ve všech složkách životního prostředí. Má schopnost akumulovat se v organické biomase.^{1,4,5}

Využití olova

Vzhledem k jeho vysoké toxicitě je snaha co nejvíce omezit využívání olova a jeho sloučenin. Vysoká odolnost olova vůči korozi byla využívána ke konstrukci vodovodních potrubí, téměř z čistého olova, která byla využívána už ve starověkém Římě. Tato vodovodní potrubí jsou pro zdraví člověka velmi nebezpečná. Bohužel i přes veškerou snahu je nahradit, se s nimi v některých oblastech můžeme setkat i dnes. Ve starověkém Římě bylo olovo populární hlavně mezi bohatými lidmi, kteří měli v oblibě používat olověné nádoby, na což dopláceli častými duševními poruchami. Stále existují oblasti, kde má olovo výhradní postavení. V současnosti je jedním z největších zpracovatelů průmysl vyrábějící elektrické akumulátory. Dále se olovo využívá jako převažující materiál pro výrobu střílny, a to hlavně díky své hustotě, která poskytuje střelám vysokou průraznost. Olovo je využíváno i jako ochranný materiál. Využívá se

jeho vysoké odolnosti proti kyselině sírové, která se v silných koncentracích uchovává v olověných nádobách. Olovo také velmi účinně pohlcuje rentgenové záření a gama paprsky, tato vlastnost se využívá na pracovištích, kde se s tímto vysoce energetickým elektromagnetickým zářením pracuje. Často se olovo přidává do skla, kde značně zvyšuje index lomu.^{1,4,5}

Zdroje emisí

Do ovzduší se může olovo dostávat jak přirozeně ve formě prachu, kouře a aerosolů mořské vody, tak antropogenně. Antropogenní emise jsou přibližně 17,5 krát vyšší. Mezi hlavní antropogenní zdroje patří spalovací procesy (spalování odpadů), k lokálnímu znečištění dochází těžbou a zpracováním olověné rudy. Zdrojem olova ve vodě jsou odpadní vody ze zpracování rud, z barevné metalurgie, z výroby akumulátorů a ze sklářského průmyslu. Do půdy se dostává emisemi z hutí zpracovávajících olověnou rudu, z výfukových plynů a z aplikací čistírenských kalů a průmyslových kompostů. Olovo se také může do půdy dostávat přirozeně zvětráváním minerálů s obsahem olova, ale antropogenní zdroje jsou 100 krát významnější.^{1,4,5}

Olovo v životním prostředí

Ve vzduchu se olovo váže na prachové částice, které mohou být inhalovány, smyty deštěm do půdy či vody nebo se mohou usazovat na vegetaci. Olovo setrvává v atmosféře průměrně 10 dní. Koncentrace olova v podzemní i povrchové vodě jsou nízké a obvykle nejsou hlavním expozičním zdrojem. Pokud dojde k úniku do řek, dochází u ryb po akutní intoxikaci k poškození žáber a následně k úhynu udušením. V půdě se olovo váže na půdní částice v povrchové vrstvě (2-5cm). Do nižších vrstev se dostává olovo po překročení pufrční schopnosti půdy. Olovo má vysoký akumulací koeficient a proto se významně hromadí nejenom v sedimentech, ale i v biomase organismů.^{1,4,5}

Vliv olova na zdraví člověka

Olovo se do lidského organismu dostává plicní inhalací (asi 30%), prostřednictvím potravin (asi 60%), a pitnou vodou (asi 10%). U dospělých osob se trávicím ústrojím vstřebává kolem 20% přijatého množství. U těhotných žen a dětí je to až 70%. V krvi olovo zůstává asi měsíc, poločas setrvání v kostech je v řádech desítek let. Olovo v kostní dřeni představuje neustálé nebezpečí, protože se může kdykoliv uvolnit do krve. Dospělý člověk vyloučí 50-60% vstřebaného olova za několik týdnů a z dlouhodobého hlediska až 99%. U dětí je tato schopnost výrazně snížena. Expozice olovem vede k poškození ledvin, jater, nervového systému, červených krvinek, cév a svalstva. Při velkých otravách dochází k oslepnutí, poškození mozku, křečím i k smrti. Dokonce je olovo klasifikováno jako pravděpodobný karcinogen plic a ledvin.^{1,4,5}

1.1.4 Arsen



Obr. 3 Arsen, Polsko



Obr. 4 Šedočerný ledvinový arsen, Jáchym

Tab. 2 Vlastnosti arsenu⁶

Chemická značka	A_r [g/mol]	Atomové číslo	Hustota [g/cm ³]	Tvrdost	t_t [°C]	t_v [°C]
As	74,92	33	5,27	3,5	817	614

Základní vlastnosti

Arsen je polokov vyskytující se ve třech alotropických modifikacích: žlutá, černá a šedá. Chemicky je velmi podobný fosforu, který může nahrazovat v některých biochemických reakcích. Arsen se silně akumuluje v sedimentech a může se hromadit v potravním řetězci. Jeho toxické působení je závažné. Lze ho proto označit jako látku velmi nebezpečnou pro zdraví člověka i pro řadu organismů.^{1,5,6}

Využití arsenu

Přes 90% arsenu se spotřebuje k výrobě přípravků na konzervaci dřeva a v zemědělství na výrobu pesticidů(Např. různých herbicidů nebo insekticidů). Arsen se dále využívá ve veterinární praxi. Dokonce je obsažen i v bojové otravné látce zvané Lewisit. Také se používá slitina arsenu a olova, a to především v akumulátorech. Oxid arsenitý (arzenik) se používá ve sklářském průmyslu.^{1,5,6}

Zdroje imisi

Arsen se dostává do životního prostředí prakticky pouze lidskou činností. Přírodními zdroji arsenu je pouze vulkanická činnost a zvětrávání různých hornin a půd, arsen je totiž obsažen ve stopovém množství téměř ve všech sulfidických rudách. Hlavním zdrojem je spalování fosilních paliv, nadměrné používání pesticidů a dřevo konzervující prostředky. Vysoké koncentrace arsenu mohou být také v okolí metalurgických závodů zpracovávajících měď, olovo a jiné kovy, které obsahují ve svých rudách stopové množství arsenu.^{1,5,6}

Arsen v životním prostředí

Arsen může v půdě nebo vodě přetrvávat velice dlouhou dobu, protože má značnou schopnost kumulovat se v sedimentech. Arsen tvoří hlavní složku některých minerálů rozšířených po celém světě. Voda z oblastí velkého výskytu těchto minerálů může obsahovat nadprůměrné koncentrace arsenu. Arsen se může zapojovat do potravního řetězce a patří mezi inhibitory biochemických reakcí.^{1,5,6}

Vliv arsenu na zdraví člověka

Toxicita a způsob absorpce sloučenin arsenu organismem závisí na rozpustnosti sloučeniny. Velmi málo rozpustný sulfid arsenitý je netoxický. Kovový arsen je nejedovatý, v organismu je však metabolizován na toxické látky. Ostatní látky s obsahem arsenu jsou jedovaté. Arsen v anorganických sloučeninách je více toxický

než v organických sloučeninách. Člověk přijímá arsen hlavně z potravy (asi 70%) a z pitné vody (asi 29%), zbylé množství je přijímáno ze vzduchu. Arsen je karcinogen, který způsobuje hlavně rakovinu plic a kůže a zvyšuje pravděpodobnost i dalších nádorů. Vysoké akutní expozice arsenu poškozují buňky nervového systému, jater, ledvin, žaludku, střev a pokožky. Inhalační expozice se projevují bolestí v krku a podrážděním plic. Nižší dávky orálně přijatého arsenu mohou způsobit podráždění trávicího ústrojí, sníženou tvorbu červených a bílých krvinek, nepravidelnou srdeční činnost, atd. Pro chronickou orální expozici jsou charakteristické především změny na pokožce, a může dojít i k vypadávání vlasů a nehtů. Častý je úbytek váhy a anemie.^{1,5,6}

1.1.5 Kadmium



Obr. 5 Kadmium 1



Obr. 6 Kadmium 2



Obr. 7 Žlutý malířský pigment CdS

Tab. 3 Vlastnosti kadmia⁷

Chemická značka	A_r [g/mol]	Atomové číslo	Hustota [g/cm ³]	Tvrdost	t_f [°C]	t_v [°C]
Cd	112,41	48	8,65	2	321,07	767

Základní vlastnosti

Kadmium je stříbrný, měkký, kujný a tažný kov s nízkou teplotou tání. Svými vlastnostmi se podobá zinku. Kadmium je velmi toxický prvek, který má schopnost hromadit se v potravních řetězcích. Může se vyskytovat ve všech složkách životního prostředí a akumulovat se v půdách a sedimentech s rizikem potencionálního nárazového uvolnění například změnou pH. Jeho toxické působení na člověka je skutečně mimořádně závažné.^{1,5,7}

Využití kadmia

Největší množství kadmia slouží k výrobě baterií, hlavně Ni-Cd a solárních. Dále se používá na výrobu pigmentů, jako stabilizátor plastů, k legování mědi a k tvorbě ochranných povlaků a pokovování. Kadmium se využívá i k výrobě lehkotavitelných slitin, pájecích kovů, polovodičů a domácích spotřebičů. Dokonce se kovové kadmium v menší míře užívá k absorpci neutronů v jaderné technice.^{1,5,7}

Zdroje emisí

Nejvýznamnějším přírodním zdrojem kadmia jsou sopečné výbuchy, zvláště pak podmořských sopek. Antropogenní emise jsou přibližně osmkrát vyšší než emise přirozené. Do ovzduší se kadmium dostává při jeho těžbě, výrobě a zpracování. Významným zdrojem je také spalování fosilních paliv a spalování komunálního a nemocničního odpadu. Zdrojem emisí kadmia do vod jsou odpadní vody z galvanického pokovování a z výroby Ni-Cd baterií. V půdě a horninách se kadmium vyskytuje v malém množství. Do půdy se dostává hlavně atmosférickou depozicí městských průmyslových aerosolů, hnojením fosfátovými hnojivy kontaminovanými kadmii a vyvážením čistírenských kalů na pole.^{1,5,7}

Kadmium v životním prostředí

Kadmium se může vázat na popílek, prachové a částice jílové půdy. Kadmium uvolňované do atmosféry se váže na emitované částice popílku, které mohou zůstat v atmosféře více než týden, než pomocí atmosférické depozice přejdou do vody a půdy. Vysoké koncentrace kadmia v půdním roztoku nepříznivě ovlivňují schopnost půdních mikroorganismů rozkládat organickou hmotu i polutanty. To je způsobeno zúžením škály bakterií v zemině. Adsorpce kadmia na půdní částice a oxidy křemíku a hliníku silně závisí na hodnotě pH a vzrůstá s rostoucí alkalitou prostředí. Pokud je pH nižší

než 6-7, dochází k desorpci kadmia z těchto materiálů. Zvýšením kyselosti (např. kyselými dešti) může dojít k uvolnění kadmia ze sedimentů a k výraznému zvýšení jeho koncentrace ve vodě. Kadmium je značně toxické pro vodní organismy a zvýrazňuje toxicitu dalších kovů (např. zinku a mědi) a negativně ovlivňuje samočisticí schopnost vody.^{1,5,7}

Vliv kadmia na zdraví člověka

Kadmium je velmi toxický prvek výrazně poškozující ledviny. Má velmi vysoký akumulací koeficient, detoxikace je proto pomalá a hrozí nebezpečí chronických otrav. Je pravděpodobný lidský karcinogen, který může způsobovat rakovinu plic a prostaty. Z dalších účinků je významné poškození jater, kostí, plic a gastrointestinálního traktu. Chronické expozice mohou také způsobovat poškození srdce a imunitního systému.^{1,5,7}

1.1.6 Zinek



Obr. 8. Sfalerit-zinková ruda



Obr. 9. Zinek⁸

Tab. 4 Vlastnosti zinku⁸

Chemická značka	A_r [g/mol]	Atomové číslo	Hustota [g/cm ³]	Tvrdost	t_f [°C]	t_v [°C]
Zn	65,41	30	7,14	2,5	419,53	907

Základní vlastnosti

Zinek je měkký lehce tavitelný kov. Za normálních teplot je křehký. Kujný je v teplotním rozmezí od 100 do 150°C. Při teplotách nad 200°C se opět stává křehkým a za vysokých teplot je znovu měkký a kujný. Vede elektrický proud a má vysoký redukční potenciál.^{1,5,8}

Využití zinku

Zinek je čtvrtým průmyslově nejvíce vyráběným kovem hned po železe, mědi a hliníku. Elementární zinek se používá jako antikorozi ochranný materiál především pro železo a jeho slitiny (pozinkovaný plech). Také se používá na výrobu odlitků, příkladem mohou být některé části karburátorů, kovové ozdoby, okenní kliky apod. Zinek je používán v mnoha slitinách, nejvýznamnější je mosaz (slitina zinku a mědi). V praxi je využíváno více druhů mosazi, lišící se poměrem obou kovů, a díky tomu má každá mosaz jiné vlastnosti. Mosaz má oproti čistému zinku lepší mechanickou odolnost i vzhled. Nejdůležitější sloučeninou zinku je jeho oxid (ZnO). Užívá se při výrobě barviv, v keramickém a sklářském průmyslu, při výrobě speciálních chemicky odolných skel a glazur nebo emailů. Sulfid zinečnatý je výrazně luminiscenční a slouží jako základní látka pro světélkující nátěry hodinových ručiček a podobné aplikace. Je vhodným pigmentem pro dětské hračky. Další sloučeniny zinku slouží jako součást metalurgických tavidel a impregnačních prostředků pro ochranu dřeva před plísněmi a hnilobou. Používají se také při výrobě deodorantů, léčiv, při úpravě textilií a k přípravě hořečnatého cementu pro zubní výplně.^{1,5,8}

Zdroje emisí

Do atmosféry se zinek uvolňuje při těžbě a zpracování zinkových rud a při spalování fosilních paliv. Do půdy a vody se dostává atmosférickou depozicí. Dalším zdrojem zinku v půdách jsou deponované čistírenské kaly nebo hnojiva s obsahem zinku jako znečišťující příměsi. Atmosférický spad je antropogenním zdrojem zinku v přírodních vodách. I některé průmyslové vody obsahují zinek (např. vody ze zpracování neželezných rud, z moření mosazi, ze zpracování tuků a z povrchové úpravy kovů). Do vody se zinek dostává ze zinečnatých nádob nebo z pozinkovaných kovů (vědra, plechy, okapy), se kterými voda přichází do styku. Přírodním zdrojem je zvětrávání rud.^{1,5,8}

Zinek v životním prostředí

Ve vzduchu se zinek váže na půdní a prachové částice a atmosférickou depozicí se dostávají do vody nebo půdy. Zinek je přirozenou součástí hornin, půd a sedimentů, kde je jeho požadovaná koncentrace asi 80mg/kg. V jílech bývá obsaženo dokonce okolo asi 100mg/kg zinku. Většina zinku je však vázaná na půdní částice a nerozpouští se ve vodě, proto jsou koncentrace zinku ve vodách většinou nízké. Do vody se dostává větší množství zinku při oxidačním rozkladu sulfidických rud. Zinek je značně toxický pro ryby (hlavně lososové) a jiné vodní organismy.^{1,5,8}

Vliv zinku na zdraví člověka

Zinek patří mezi základní stopové prvky pro lidi, zvířata i rostliny. Přítomnost zinku v organismu je nezbytnou podmínkou pro správné fungování řady enzymatických systémů. Má však i řadu dalších biologických a biochemických funkcí. Je nezbytným pro syntézu DNA a hraje svou roli v metabolismu bílkovin a nukleových kyselin. Nedostatek zinku v potravě během růstu organismu vede k opoždění tělesného i duševního dospívání. Nedostatečné množství zinku v potravě způsobuje úbytek na váze, pomalé hojení ran, zhoršování paměti, smyslové poruchy a mentální letargii. Chronický nedostatek zinku může vést až ke smrti. Naopak přílišné množství zinku způsobuje bolesti žaludku, křeče, zvracení a průjemy. Nejčastěji dochází k předávkování vitaminovými doplňky nebo jídlem skladovaným v pozinkovaných nádobách. Zinek se snadno vylučuje z těla, proto nehrozí nebezpečí jeho kumulace v těle. Chronická konzumace může zvyšovat riziko srdečních chorob a ovlivňovat imunitní systém.^{1,5,8}

1.1.7 ICP-OES



Obr. 10 ICP-OES⁹

Emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) je stopová analytická metoda, která slouží k analyzování vzorků. Pomocí této metody lze stanovit jak obsah stopových, tak i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Touto technikou můžeme analyzovat téměř všechny prvky periodické tabulky. V posledních letech se tato metoda stala masově používanou.

Vlastní měření daných vzorků probíhá tímto způsobem. Nejprve je roztok analytického vzorku zmlžen a vzniklá mlha je vedena proudem argonu do hořáku, ve kterém je udržováno argonové plazma o teplotě 6000-10000°C pomocí střídavého vysokofrekvenčního magnetického pole. Při těchto podmínkách se rozpouštědlo okamžitě odpaří a zanikají chemické vazby v molekulách přítomných sloučenin. Plazma má dostatečnou energii, aby došlo k excitaci elektronů přítomných atomů do vyšších energetických hladin. Díky tomu že excitovaný stav atomu je nestabilní, vrací se vybuzené elektrony zpět na své původní energetické hladiny, přičemž dochází k emisi světla o přesně definované vlnové délce, určené energetickým rozdílem obou hladin. Toto světlo je vedeno na velmi výkonný monochromátor, který rozdělí světelné záření podle jeho vlnových délek a fotony tohoto rozděleného světla dopadají na citlivý detektor, který převede intenzitu záření na elektrický signál. Intenzita signálu, odpovídající charakteristické vlnové délce světla vznikajícího přechodem energetických stavů analyzovaného prvku, pak odpovídá množství prvku přítomného v analyzovaném roztoku.⁹

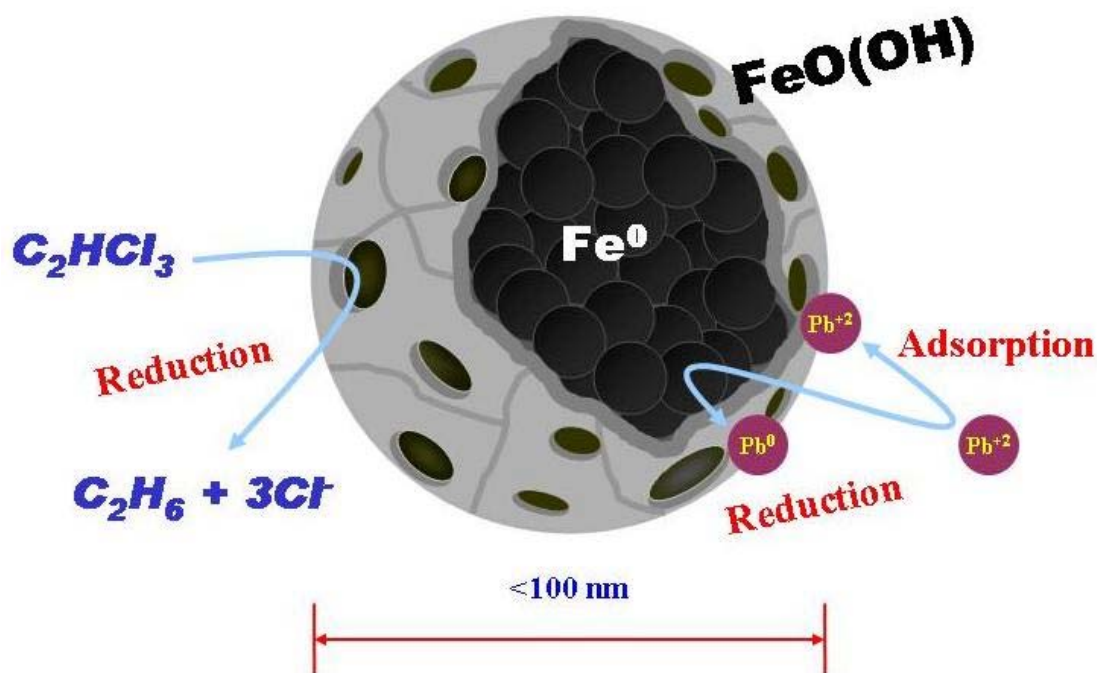
1.2 Nanočástice železa

Nanočástice elementárního (nulamocného) železa jsou známy již dlouhou dobu pro své redukční účinky, které se využívají při snižování dehalogenových organických sloučenin i k imobilizaci anorganických kontaminantů. Výhodou nanočástic oproti makroskopickému železu je větší reaktivita, menší sklon k povrchové pasivaci a hlavně jeho velká mobilita v horninovém prostředí.

Nevýhodou existujících nanočástic je jejich poměrně rychlá povrchová oxidace ve vodném prostředí, ke které dochází naneštěstí již ve fázi jejich skladování a přípravy aplikace. Oxidace kromě ztráty části redukční síly nanočástic, způsobuje agregaci, čímž se výrazně snižuje mobilita nanočástic.¹⁰

1.2.1 Vlastnosti nanoželeza

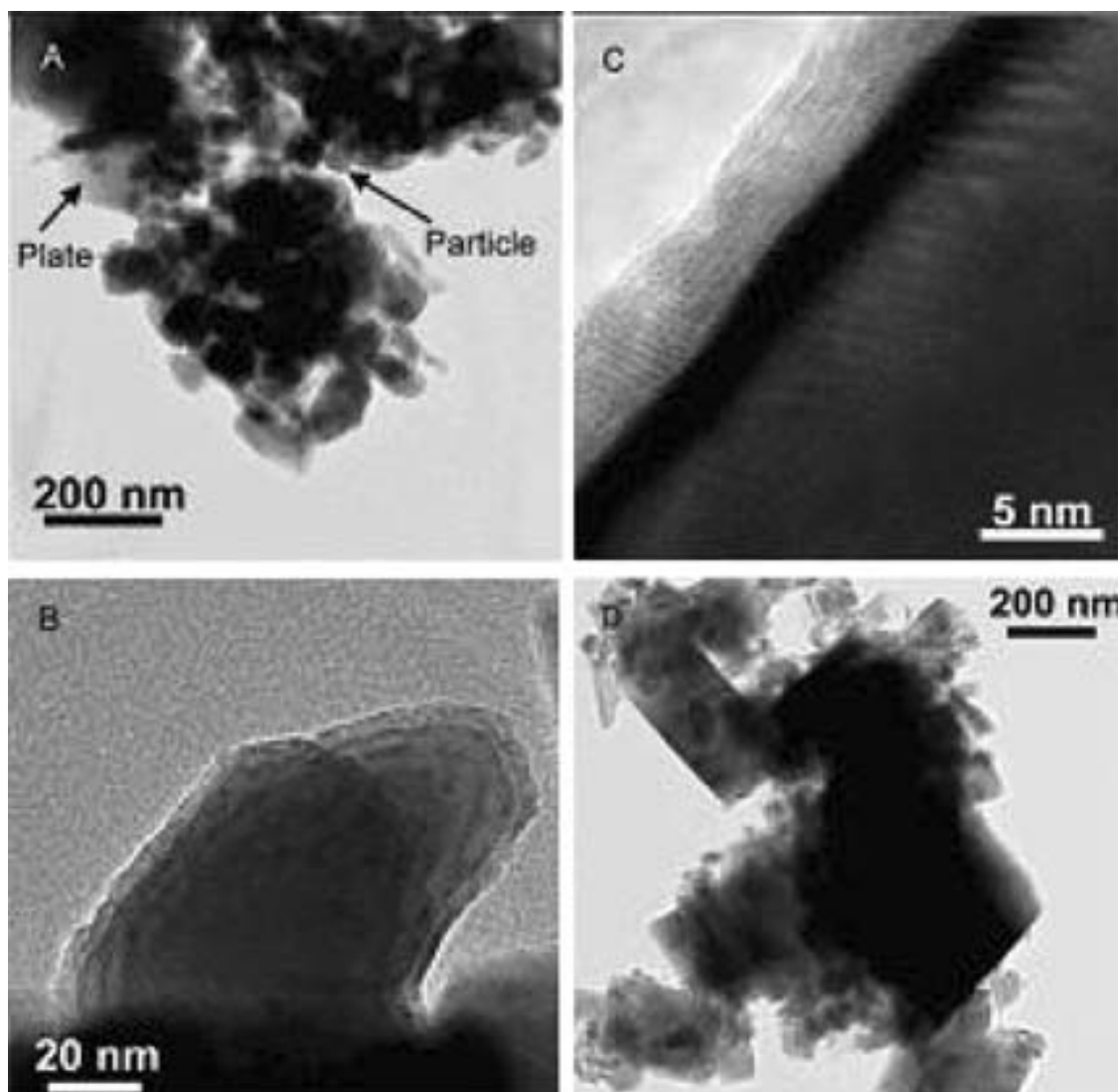
Core-Shell struktura



Obr. 11 Schéma core-shell struktury

Core-Shell struktura je typická struktura nanočástic železa a hraje důležitou roli v aplikacích užívaných v životním prostředí.¹² Core, neboli jádro, železných nanočástic je tvořeno elementární železem (Fe^0), které má na vzduchu tendenci poměrně rychle oxidovat, a proto je na jeho povrchu vrstva z oxidů železa - skořápka (shell). Všeobecně se předpokládá, že reaktivita skořápky nanočástic je řízena oxidací Fe^0 v jádře.^{12,13} Nulamocné železné nanočástice snadno oxidují na vzduchu, a to hlavně díky jejich ultrajemné velikosti a velkému specifickému povrchu. Protože oxidace je silně závislá na velikosti částic¹⁴, a mnoho výzkumných pracovníků používá ultrajemné částice, začali používat pasivní vrstvu obsahujících oxidy nebo stabilní skořápku ušlechtilého kovu k ochránění železných nanočástic od oxidace.^{13,15} Komerčně dostupné železné nanočástice Fe^{H2} (RNIP, Toda Kogyo Corporation, Japonsko) mají skořápku tvořenou magnetitem, neboli oxidem železnato-železitým (Fe_3O_4), vytvořenou řízeným vystavením Fe^0 vodě.¹⁶ Další výzkumní pracovníci pracující s nanočásticemi oxidu železa využívají stabilní ušlechtilé kovy, oxidy kovů, organické materiály nebo polymery k zlepšení vlastností částic.^{17,18,19}

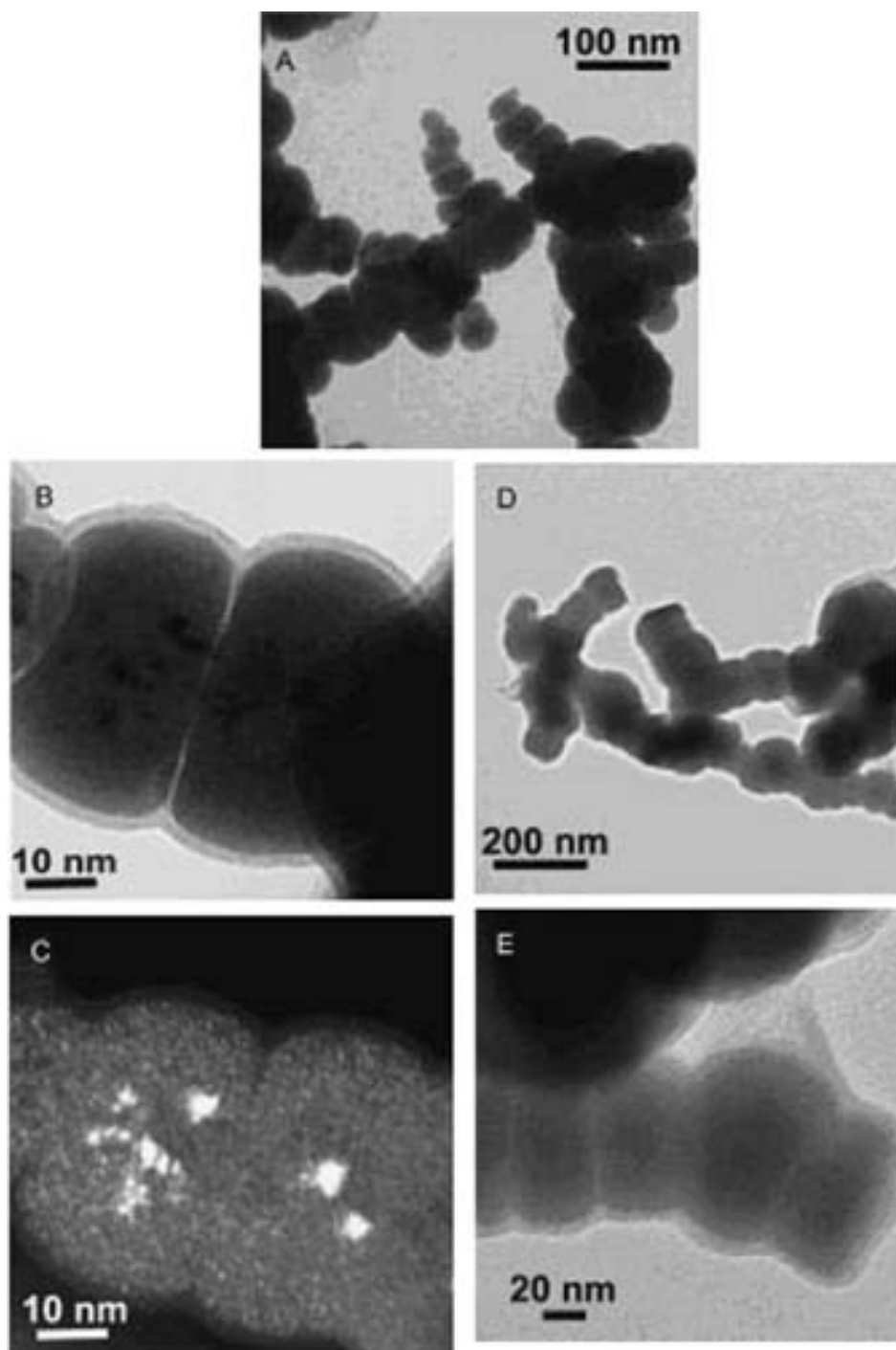
Nurmi a kolektiv zkoumal strukturu nanočástic Fe^{H2} a Fe^{BH} (přípravených hydridoboritanovou redukcí).¹³ Oba tyto typy železných nanočástic jsou široce využívány při sanaci životního prostředí. Rentgenová difrakce (XRD) nanočástic Fe^{H2} indikovala dvě fáze, $\alpha\text{-Fe}^0$ a Fe_3O_4 s poměrem kovů a oxidů 70% ku 30%. Stejně analyzoval a popsal výrobu i Liu a kolektiv.¹² Velikost krystalů Fe^0 byla průměrně 30 nm, zatímco průměrná velikost krystalů Fe_3O_4 byla 60 nm. Naopak průměrná velikost krystalů Fe^0 byla v Fe^{H2} částicích menší než 1.5 nm. Nanočástice Fe^{BH} měly mnohem vyšší počáteční obsah Fe^0 ($97 \pm 8\%$).¹² Na obrázcích 12 a 13 jsou zobrazeny TEM snímky Fe^{H2} a Fe^{BH} .¹¹



Obr. 12 TEM snímky $\text{Fe}^{\text{H}2}$.¹¹ (A) Zvětšený obraz získaných vzorků. (B) Nepravidelně tvarované kovové částice. (C) Skořápka z oxidů kolem kovové částice. (D) Obraz vzorku po rychlém vysušení

Z dat získaných pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) na obrázku 12 vyplývá, že $\text{Fe}^{\text{H}2}$ se skládají z nahromaděných hladkých destiček a menších nepravidelných částic. Malé nepravidelné částice se skládají téměř z jednodokrytalového Fe^0 jádra a skořápky polykrytalického oxidu. TEM fotografie Fe^{BH} na obrázku 13 jsou podobné. Tento materiál je tvořen menšími krystaly menšími než 1.5 nm, které jsou shromážděny do sférických částic přibližně o průměru 20 až 100 nm a ty jsou shromážděny do řetězců zobrazených na obrázku 13A. Jádro tohoto typu nanočástic je amorfní nebo je složeno z velmi drobných zrn; povrchová oxidická vrstva jsou podle všeho amorfní. Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) ukázala, že povrch částic $\text{Fe}^{\text{H}2}$ je tvořen většinou z železa a kyslíku a dále obsahuje síru a další prvky, jakými je např. sodík a vápník.¹³ Ve vzorcích $\text{Fe}^{\text{H}2}$ nebyl pozorován žádný borid ani

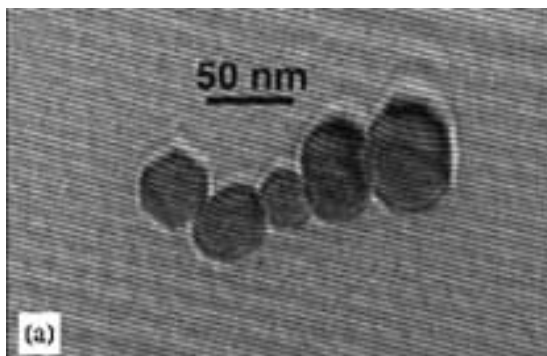
boritan. Výrobci tvrdí, že množství zredukované síry hraje důležitou roli v reaktivitě nanočástic.¹⁶ Naopak Fe^{BH} povrchy obsahují méně síry a více boru. Analýza XPS ukázala, že bor na površích Fe^{BH} částic byl většinou boritan s boridem. Obsah boru může ovlivnit vlastnosti částice a její reaktivitu.^{11,12}



Obr. 13 TEM snímky Fe^{BH} .¹¹

(A) Zvětšený obraz získaných vzorků. (B) Zvětšenina kovové částice. (C) Snímek kovové částice se zvýrazněním malých kovových krystalů v částici. (D) Obraz vzorku po rychlém vysušení (E) HR obraz nanočástic s obalovou vrstvou

Elektronová holografie železných nanočástic Signorettiho a kolektivu ukázala podobné výsledky.²⁰ Jednotlivé částice mají core-shell strukturu a tvoří větší agregáty řetězovitých struktur (většinou pět nanočástic), jak můžeme vidět na obrázcích 14 a 15.

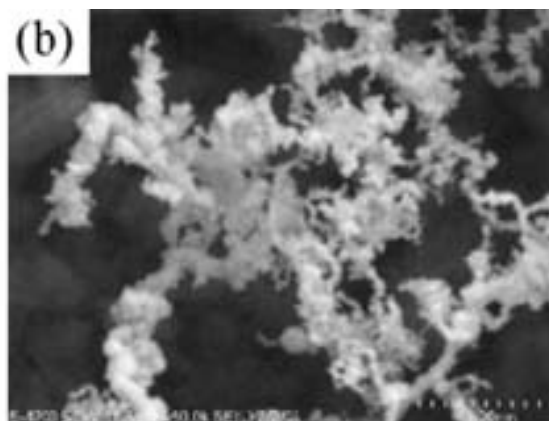
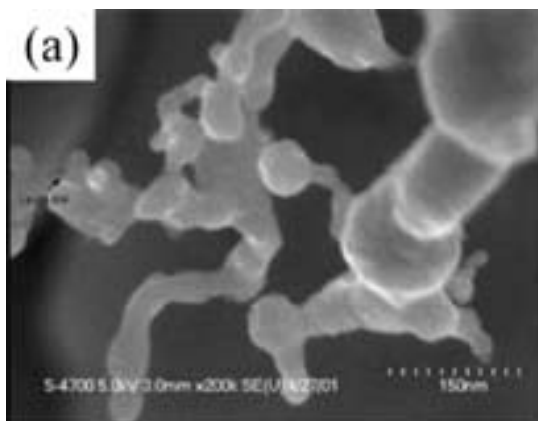


Obr. 14a (A) Hologram řetězce nanočástic.¹¹



Obr. 14b (B) Mapa vrstevnicových fází extrahovaných z hologramu¹¹

Další studie ukázaly, že připravené nanočástice se agregují do řetězové nebo vločkové struktury.^{14,21,22,23,24,25} Při podmínkách v životním prostředí je těžké zabránit agregaci nanočástic. Jedním z následků agregace je, že specifický povrch silně nahromaděných nanočástic je pravděpodobně velmi odlišný od specifického povrchu měřeného na rozptýlených nanočásticích. To je zvláště důležité s ohledem na stanovení reaktivního specifického povrchu a reaktivních míst na povrchu částic. Agregace nanočástic železa brání jejich pohybu skrz porovitá média jakým je například půda, což může mít za následek snížení jejich transportu v kontaminovaných lokalitách.^{26,11}



Obr. 15 FESEM snímky železných nanočástic.¹¹
nanočástice

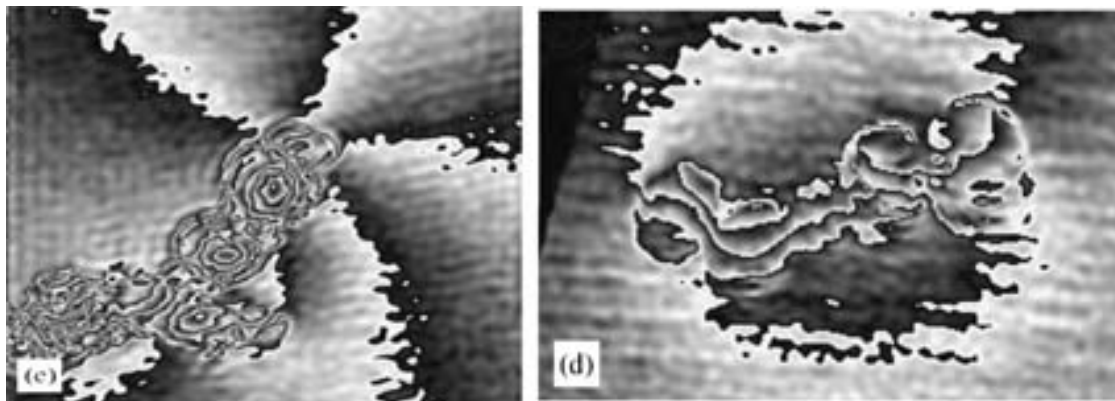
(A) Jednotlivé nanočástice. (B) Agregované

Specifický povrch

Stejně jako velikost částic, core-shell struktura a složení, je specifický povrch také velmi důležitý faktor ovlivňující chemické i fyzikální vlastnosti. Výzkumní pracovníci, používající BET metodu pro měření specifických povrchů prokázali u nanočástic poměrně velký specifický povrch. Poslední výzkumy ukázali že nanočástice železa mají vysokou míru reakce s kontaminanty, což zvyšuje jejich efektivitu při snižování koncentrací některých druhů kontaminujících látek. Zhang a kolektiv porovnal povrchovou plochu kovových nanočástic s komerčně dostupnými kovovými mikročásticemi.²⁷ Z výsledků vyplynulo, že povrchová plocha nanočástic bývá o jeden až dva řády vyšší. Tento větší specifický povrch poskytuje více místa pro reakci, a to je jedna z hlavních příčin, proč železné nanočástice více reagují s kontaminanty.^{13,25,11}

Magnetické vlastnosti nanoželeza

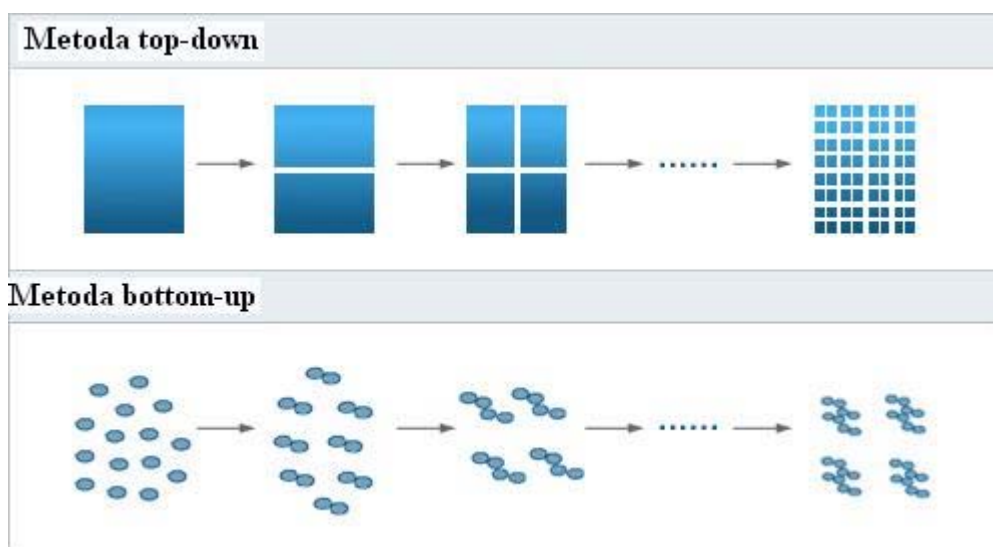
Magnetické vlastnosti železných nanočástic mají důležitou roli v magnetickém záznamu, v magnetických kapalinách, v biomedicínských aplikacích a v katalýzách.²⁰ Naopak výzkumní pracovníci zabývající se oblastí aplikace železných nanočástic v životním prostředí se snaží tyto magnetické vlastnosti minimalizovat. Vzhledem k vysokému specifickému povrchu nanočástic a magnetické dipól-dipól přitažlivosti, mají magnetické nanočástice tendenci agregovat (obr 16).¹⁴ Výsledkem jsou mnohem větší řetězce, což znamená ztrátu reaktivity a sníženou schopnost transportu nanočástic v kontaminovaných lokalitách. Nicméně dispergace magnetických nanočástic je kritický faktor pro zvyšování efektivnosti reakce. He a Zhao použili škrob rozpustitelný ve vodě k stabilizaci Fe-Pd nanočástic.²¹ Nanočástice se škrobem se jevily jako samostatné částice a měly mnohem menší sklon k agregaci. Z jejich výsledků je patrné, že nanočástice se škrobem mají větší reaktivitu.¹¹



Obr. 16 Magnetická fázová mapa řetězců železných nanočástic¹¹

1.2.2 Metody přípravy nanomateriálů

Metoda přípravy je rozhodující faktor pro velikost a tvar nanočástic. V současné době je používáno mnoho různých metod výroby nanočástic. V zásadě je můžeme dělit do dvou kategorií. První kategorií jsou fyzikální metody přípravy, druhou pak metody chemické. Metody výroby můžeme také dělit na metody top-down a bottom-up. Při metodách top-down, neboli “shora dolů” vznikají z mikrostruktur nanostruktury. Metody bottom-up, neboli “zdola nahoru” vytvářejí nanostruktury z jednotlivých stavebních prvků.²⁸



Obr. 17 Principy výrobních metod nanočástic²⁸

Fyzikální metody výroby

Kondenzace v inertním plynu

Metoda kondenzace v inertním plynu (Inert gas condensation neboli IGC) je používána mnoha vědci.^{29,30,31,32} První, kdo připravil železné nanočástice pomocí IGC byl Gleiter.³³ Sanchez-Lopez a kolektiv použitím metody IGC připravil železné nanočástice o průměrné velikosti 17 nm.³⁴ Nakayama připravil práškové nanočástice oxidu železa metodou IGC v kombinaci se spoluvypařováním, oxidací in-situ a zpevňovacími technikami in-situ, a vyrobil tak částice s průměrnou velikostí od 8 do 28 nm.^{31,11}

Těžká plastická deformace

Studie o těžké plastické deformaci (Severe plastic deformation neboli SPD) kovů byly zahájeny už v roce 1952. První, kdo studoval tuto metodu, byl Bridgman.³⁵ Jedná se nejspíše o nejstarší metodu přípravy nanomateriálů. SPD funguje na principu top-down. SPD metody zajišťují významné deformace při relativně nízkých teplotách a pod vysokými tlaky. Za těchto podmínek dochází k významné úpravě mikrostruktury či nanostruktury.¹¹

Vysokoenergetické mletí kuličkovým mlýnem

Vysokoenergetické mletí kuličkovým mlýnem (High energy ball milling) používá obecné mechanické mlecí techniky k rozbití hrubých kovových zrn na mikro nebo nanočástice. Neustálé srážky kulových částic mohou rozbít jednotlivá zrna na velikost několika nanometrů a mohou vést k opakovaným deformacím, lomům a vadám částic. Široký sortiment nanoprášků připravených mletím kuličkovým mlýnem úspěšně nabízí australská společnost Advanced Powder Technology.³⁶ Del Bianco se spolupracovníky dosáhl touto metodou železných nanočástic o rozměrech 10 nm.³⁷ Mallow se spolupracovníky zhutnil nanokrystaly železa vyrobené vysokoenergetickým mletím v kuličkovém mlýně při izotermické žíhací teplotě 800 °C do vzorků blížících se plné hustotě.³⁸ Takto vyrobené železné nanočástice měly velikost v rozmezí 15 až 24 nm.¹¹

Ultrazvukové brokování

Ultrazvukové brokování (Ultrasound shot peening neboli USSP) vyvinul Tao a kolektiv použitím vysokofrekvenčních (20 KHz) ultrazvukových zařízení a vzorků průmyslově čistého železa.³⁹ USSP proces přináší opakované mechanické zatížení při velké rychlosti v náhodných směrech na povrch vzorku za vzniku uvloněných zrn. Další USSP ošetření znovu mění nebo přemísťuje toto narušení navozující změny ve vzájemné poloze zrn. Tento proces úpravy může mít za následek tvorbu ultrajemných zrn v závislosti na intenzitě zatížení a rychlosti deformace. Tao použitím transmisní elektronové mikroskopie (TEM) dokázal, že původně hrubá struktura zrn v povrchové vrstvě byla zdokonalena na ultrajemná zrna s průměrnou velikostí 10 nm. Z TEM grafů vyplynulo, že zrna byla většinou jednotná a rovnoosá.¹¹

Chemické metody výroby

Výroba v prostředí reverzních micel (v mikroemulzi)

Výroba v prostředí reverzních micel (Reverse micelle; microemulsion) je vynikající metoda pro přípravu nanočástic s velmi úzkým rozložením zrn a vysoce jednotnou morfologií.⁴⁰ Carpenter využil systém reverzních micel složený z cetyltrimethylbromidu amonného, oktanu, n-butanolu a vodných reaktantů k redukcí síranu železnatého (FeSO_4) sodným borohydridem (NaBH_4).¹⁵ Nanočástice železa byly pokryty povlakem tenké vrstvy zlata, která je chránila před oxidací. Nanočástice měli v průměru 7 nm a byly potaženy zlatou skořápkou o tloušťce 1 nm. Li a kolektiv použil podobný systém a dosáhl téměř kulovitých nanočástic železa s průměrem menším než 10 nm.²³ Výzkum Wigginsa a kolektivu na Fe-Au nanočásticích ukázal, že pomocí systému reverzních micel můžou být vyrobeny nanočástice s zlatým jádrem o průměru 3 nm s 1 nm vrstvou železa a povlakem zlata o tloušťce 2 nm.⁴⁰ Song a kolektiv použil dodecylbenzensulfonát sodný, styren, benzen, peroxydisulfát amonný, ethanol, síran železnatý (FeSO_4) a kyselinu chlorovodíkovou k přípravě nanočástic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.⁴¹ Výsledné částice měly průměr 10 nm a jednotné rozložení zrn.¹¹

Řízené chemické spolusrážení

Řízené chemické spolusrážení (Controlled chemical coprecipitation) slouží pro výrobu oxidických nanočástic. K zajištění jeho průběhu je potřeba zvolit vhodné srážecí činidlo, které je přidáno do roztoku o správném pH. Nanočástice mohou být získány mnoha způsoby, a to stárnutím, filtrováním, praním, sušením a rozkladem ultrajemného prekursoru. Mezi běžně používaná srážedla patří NaHCO_3 , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaOH a amoniak. Liu a kolektiv za použití této metody připravil nanočástice oxidu železitého s průměrnou velikostí menší než 5 nm.¹⁴ Při přípravě nanočástic Fe_3O_4 přidával Jiang močovinu do základního roztoku NH_4OH pro úpravu pH v roztoku feritu.⁴² Rozměr takto připravených nanočástic Fe_3O_4 může být zvolen od 8 do 50 nm v závislosti na množství přídavku močoviny do roztoku feritu. Kim úspěšně připravil neionogenní povrchově aktivní látky pokryté nanočásticemi Fe_3O_4 s průměrnou velikostí 2 - 6 nm.^{43,11}

Chemická kondenzace páry

Vzhledem k širokému výběru komerčních prekursorů byla vyvinuta metoda chemické kondenzace páry (Chemical vapor condensation) pro přípravu nanočástic z různých druhů materiálů.²⁴ Choi a kolektiv pomocí CVC vyrobil magnetické nanočástice Fe z karbonylu železa ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) v proudové héliové atmosféře.⁴⁴ Vyrobené sférické nanočástice měly průměrnou velikost mezi 5 - 13 nm a rovnoměrné rozložení zrn.¹¹

Pulzní elektrodepozice

Pulzní elektrodepozice (Pulse electrodeposition) je procesem přípravy nanočástic železa pomocí elektrolytických pulsů.^{45,46} Natter a kolektiv použil k přípravě železných nanočástic železnou anodu a inertní titanovou katodu.⁴⁶ Elektrolyt obsahoval 50 g/l síranu diamonnoželeznatého $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, 20 g/l citranu trojsodného 10 g/l kyseliny citrónové a 40 g/l kyseliny borité. Teplota elektrolytu byla 303 °C. Pro kontrolu velikosti zrn byl použit elektrický proud s krátkými šířkami impulsu. Železné nanočástice připravené touto metodou měly průměrnou velikost 19 nm a tepelnou stálost až do 550°C.¹¹

Sprejování tekutým plamenem

Výhodou sprejování tekutým plamenem (Liquid flame spray neboli LFS) je, že každý prvek, který může být převeden do kapalné formy, může být použit k tvorbě nanočástic. Makela a kolektiv vyrobil pomocí LFS nanočástice Fe, Ag a Pd.⁴⁷ Průměrná velikost nanočástic těchto tří kovů byla v rozsahu od 10 do 50 nm. Například velikost železných nanočástic byla průměrně 40 nm. Standardní odchylka v rozložení zrn byla od 1,35 do 1,5.¹¹

Redukce v kapalně fázi

Základní myšlenkou redukce v kapalně fázi (Liquid-phase reduction, někdy také nazývaná hydridoboritanová redukce), je přidávání silného redukčního činidla do roztoku kovových iontů, aby došlo k redukci kovových nanočástic. Tuto metodu použil Glavie a kolektiv k přípravě nanoželezných částic v roce 1995.⁴⁸ Takto připravené nanočástice železa označujeme Fe^{BH} . Železné nanočástice syntetizované redukcí v kapalně fázi jsou pro jednoduchost přípravy a použitelnost v oblasti životního prostředí důkladně studovány. Nejčastěji používaným redukčním činidlem je borohydrid sodný (NaBH_4). Nurmi a kolektiv úspěšně použil pro přípravu železných

nanočástic vodný roztok chloridu železitého ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a síranu železnatého ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).^{12,25,49,50,51,52} Liu a kolektiv zkoumal strukturu a charakteristiku nanočástic železa připravených touto metodou.¹² Oba vědci dosáhli stejného závěru týkajícího se velikosti částic, ale Nurmi vypočítal specifický povrch menší, než uvedl Liu v dříve zveřejněných zprávách.^{51,52} Podobných výsledků dosáhlo mnoho dalších vědců zabývajících se metodou redukce v kapalně fázi. Výsledky od Zhanga ukázaly, že nanočástice produkované touto metodou mají průměrnou velikost částic 60.2 nm.²⁵ Většina částic, více jak 80%, měla průměr menší než 100 nm, 30% menší než 50 nm. Průměrný specifický povrch těchto částic byl 35 m²/g. Choe vyrobil nanočástice o velikosti 1-100 nm se specifickým povrchem 31.4 m²/g.⁴⁹ Nanočástice získané Kanelem měli velikost v rozsahu od 10 do 100 nm se specifickým povrchem 24.4-37.2 m²/g.⁵¹ Ponder a kolektiv vyvinul pomocí hydridoboritanové redukce nanočástice kovového železa s přídavkem pryskyřice nebo silica-gelu.^{52,53} Tyto materiály ("ferregals") prokázali svou účinnost ve snižování obsahu těžkých kovů. Vyrobené nanočástice s přídavkem pryskyřice měly velikost v rozsahu od 10 do 30 nm a specifický povrch 24.4 ± 1.5 m²/g. Nanočástice Fe^0 s přídavkem pryskyřice v porovnání s nanočásticemi bez přídavku pryskyřice měli o jeden řád vyšší specifický povrch. Ponder a kolektiv uvedli, že dispergací pomocí povrchové úpravy je snížena velikost železných nanočástic, čímž se zvýší jejich měrný povrch a zároveň se zvýší poměr atomů na povrchu, což souvisí se zvětšením frakce atomů dostupných pro reakci, a proto rychlost reakce vzrůstá.^{53,11}

Redukce v plynné fázi

Redukcí plynné fáze (Gas-phase reduction) se vyrábí i komerční železné nanočástice RNIP (Toda Kogyo Corporation, Schaumburg, IL), které jsou široce používány v oblasti sanačních aplikací životního prostředí. RNIP (jinak také $\text{Fe}^{\text{H}2}$) jsou vyráběny termickou redukcí částic goethitu nebo hematitu pomocí H_2 za vysokých teplot (350 - 600°C). Po ochlazení a převedení železných částic do vodní páry se na povrchu částic vytvoří oxidická skořápka. Po usušení jsou nanočástice železa připraveny ke snižování koncentrací organohalogenových sloučenin nebo těžkých kovů.¹⁶ RNIP je dvoufázový materiál skládající se z $\alpha\text{-Fe}^0$ a Fe_3O_4 . Získané částice mají průměrnou velikost 50-300 nm a specifický povrch 7-55 m²/g. Obsah Fe je obvykle větší než 65% hmotnosti. Obdobným způsobem jsou vyráběny i železné

nanočástice NANO FER (NANO IRON, s. r. o), které byly vyvinuty v Centru pro výzkum nanomateriálů (CNR) na Univerzitě Palackého v Olomouci.¹¹

1.3 Imobilizace kovových iontů pomocí nanoFe⁰

Vedle organických chlorovaných sloučenin jsou ionty kovů nebo polokovů, jakými jsou např. arsen (As), olovo (Pb) a chrom (Cr), výraznou hrozbou jak pro životní prostředí, tak i pro zdraví člověka. Tyto kovové ionty se dostávají do životního prostředí přírodními procesy (biochemickými reakcemi, přirozenou erozí, sopečnými emisemi) i lidskou činností (hornickým průmyslem, spalováním pevných paliv).¹¹

1.3.1 Imobilizace arsenu

Arsen je známý karcinogen a pití vody s vysokými koncentracemi arsenu může mít za následek rakovinu močového měchýře, plic nebo kůže. Světová zdravotnická organizace (WHO) stanovila maximální koncentraci v pitné vodě na 0,01 mg/l, čili 10 ppb. Poslední výzkumy adsorpce As^{+III} a As^{+V} ukázaly, že železné nanočástice mohou být efektivním nástrojem pro odstranění arsenu z podzemní vody.^{51,54}

Kanel a kolektiv použil odlišné koncentrace (0,5, 2,5, 5, 7,5, a 10 g/l) nanočástic elementárního železa ke studiu adsorpce trojmocného arsenu (1 mg/l při pH 7) na povrch částic.⁵¹ Výsledky ukázaly, že s výjimkou koncentrace 0,5 g/l je 80% arsenu adsorbováno během 7mi minut a 99% během 60-ti minut. Teoretické výpočty poukázaly, že adsorpce As byla reakcí pseudoprvního řádu. Hodnota konstanty normalizované povrchové plochy nanočástic byla 0,0057 – 0,0115 l.m⁻².min⁻¹, tedy o 1 – 3 řády vyšší než u mikročástic Fe⁰. Adsorpci arsenu na nanočástice Fe⁰ lze popsat jak pomocí Freundlichovi, tak i Langmuirovi izotermy. Maximální adsorpce vypočítaná podle Freundliche byla 3.5 mg As^{+III} / g nanočástic Fe⁰ při teplotě 25 °C. Adsorpce As byla efektivní při širokém rozsahu pH (4 – 10) s účinností od 88.6 do 99.99 %. Dále bylo zjištěno, že v přítomnosti konkurenčních aniontů, například SiO_4^{2-} , HCO_3^- nebo PO_4^{3-} , je potřeba větší množství nanočástic Fe⁰ k odstranění As, protože tyto aniony snižují míru jeho adsorpce. Dixit a Hering porovnávali adsorpci As^{+III} a As^{+V} na nanočásticích oxidu železitého.⁵⁴ Jak As^{+III} , tak i As^{+V} silně adsorbují na oxid železitý, nicméně chování adsorpce arsenu závisí na jeho oxidačním stavu, experimentálních podmínkách a mineralogii oxidu železitého. Při pH od 4 – 10 se adsorpce As^{+III} na amorfním oxidu železitém i goethitu snižovala se stoupajícím pH. Závislost adsorpce na pH u As^{+V} byla úplně odlišná. S amorfním oxidem železitým byla maximální

hodnota adsorpce při hodnotách pH 6 až 9. Při adsorpci goethitem nebyla pozorována žádná závislost na pH. Míra adsorpce na magnetit (Fe_3O_4) se postupně zvyšovala téměř přes celý experimentální rozsah pH (3.5 – 10.5). Dixit a Hering také vyšetřovali účinky fosforečnanu, který se silně adsorbuje na částice oxidu železitého a zabírá arsenu aktivní povrchová místa. Výsledky ukázaly, že v přítomnosti fosforečnanu byla podstatně snížena frakce adsorbovaného As na částice oxidu železitého. Na amorfním oxidu železitém se adsorpce $\text{As}^{+\text{V}}$ při pH 4 snížila z více jak 95 % na asi 80 % a $\text{As}^{+\text{III}}$ ze 75 % pod bod detekce. Původní adsorpce na goethit byla z celkového množství As při pH 4 více jak 90%-ní. V přítomnosti fosforečnanu (100 $\mu\text{mol/l}$) se snížila adsorpce $\text{As}^{+\text{V}}$ na 65 % a $\text{As}^{+\text{III}}$ na 15 %. ¹¹

1.3.2 Imobilizace chromu a olova

Chrom a olovo jsou závažnými environmentálními riziky v pitné vodě. Americká agentura pro ochranu životního prostředí (EPA – U. S. Environmental Protection Agency) stanovila maximální limity pro koncentraci chromu v pitné vodě na 0,1 mg/l a pro koncentraci olova 0,015 mg/l. Zatímco některé studie se zabývaly redukcí $\text{Cr}^{+\text{IV}}$ a $\text{Pb}^{+\text{II}}$ ve vodě pomocí Fe^0 , Ponder a kolektiv dokázal, že nanočástice Fe^0 (ferragels) jsou více efektivní. ^{52,53} Nanočástice Fe^0 poměrně rychle imobilizovaly $\text{Cr}^{+\text{VI}}$ a $\text{Pb}^{+\text{II}}$ ve vodných roztocích jejich převedením na pevnou fázi, redukcí $\text{Cr}^{+\text{VI}}$ na $\text{Cr}^{+\text{III}}$ a $\text{Pb}^{+\text{II}}$ na Pb^0 za současné oxidace Fe^0 na goethit. Laboratorní testy založené na různém množství přídavku železných nanočástic prokázaly, že osm dní po přidání 1 g Fe^0 do 100 ml roztoku olova a chromu o koncentraci 50 mmol/l bylo imobilizací odstraněno 0,12 mmol $\text{Cr}^{+\text{VI}}$ a 0,018 mmol $\text{Pb}^{+\text{II}}$. Za 68 dnů experimentu byla průměrná rychlost odstranění $\text{Cr}^{+\text{VI}}$ 0,0185 mmol Cr/den/g Fe^0 , což je 7 – 12 krát větší než při stejné váze komerčních železných mikročástic. Rychlost odstranění a imobilizace $\text{Cr}^{+\text{VI}}$ a $\text{Pb}^{+\text{II}}$ ve vodných roztocích pomocí nanoželeza odpovídá reakční kinetice pseudoprvního řádu. Zdánlivá rychlostní konstanta pro $\text{Cr}^{+\text{VI}}$ a $\text{Pb}^{+\text{II}}$ byla více jak 5 krát vyšší než u komerčních mikročástic Fe^0 , třebaže navážka mikročástic byla vyšší. Na počátku reakce byl pozorován prudký úbytek $\text{Cr}^{+\text{VI}}$ i $\text{Pb}^{+\text{II}}$, po deseti minutách se však reakce zpomalila. Vysoká počáteční rychlost úbytku kovů z roztoku a následné zpomalení rychlosti indikovaly spíše chemickou podstatu této reakce než fyzikální. ¹¹

2 Experimentální část

Tato část bakalářské práce se věnuje provedeným experimentům, popisu metodiky experimentů a vyhodnocení dosažených výsledků. Cílem pokusů bylo ověřit schopnost nanočástic železa (LAC-14) imobilizovat těžké kovy a ověřit možnost využití v praxi. Nejprve se schopnost imobilizace testovala na olovnatém a zinečnatém laboratorně připraveném vzorku a poté na reálně znečištěném vzorku (VP26), který pocházel ze Stráže pod ralskem.

2.1 Metodika

2.1.1 Příprava zásobních roztoků a náplně kolon

Prvním úkolem před spuštěním vlastních kolonových testů, byla příprava zásobních roztoků olovnaté a zinečnaté soli pro vytvoření laboratorně znečištěné vody, na které jsme se chystali ověřit schopnost nanočástic Fe_0 imobilizovat kovy. Použité nanočástice Fe_0 byly označeny jako LAC-14, a jednalo se o prototyp nanočástic NANO FER 25S, vyrobených firmou NANO IRON, s. r. o. Tyto nanočástice byly vyrobeny v Centru pro výzkum nanomateriálů na Univerzitě Palackého v Olomouci metodou redukce v plynné fázi.

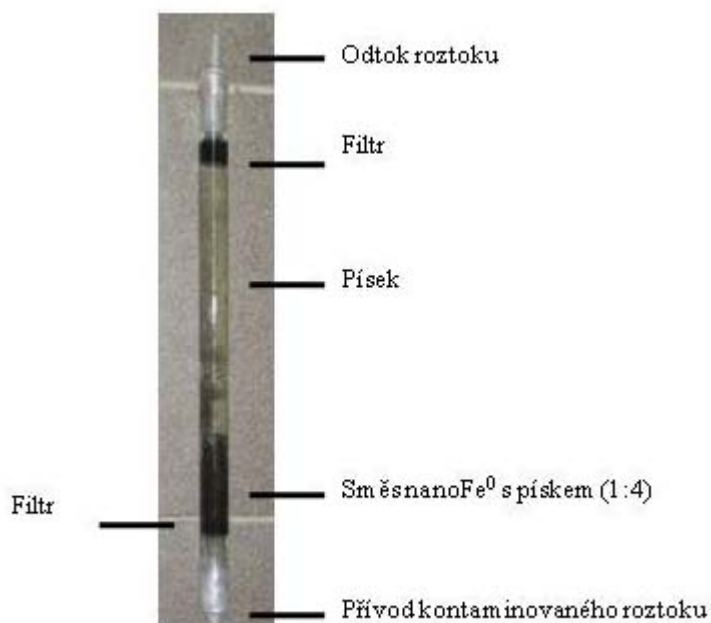
Nejprve bylo třeba namíchat zásobní roztok obsahující olovo. V odměrné baňce bylo s použitím destilované vody připraveno 1000 ml vodného roztoku dusičnanu olovnatého $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci 3 mg Pb/l. Navážka $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ činila 4,795 g. Výpočet je uveden v příloze. Obdobným způsobem byl připraven zásobní roztok obsahující zinek, místo dusičnanu olovnatého byl navážen dusičnan zinečnatý $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, tak aby výsledná koncentrace zinečnatých iontů v roztoku byla 30 mg Zn/l. Navážka $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ činila 13,65 g. Výpočet je v příloze. Před samotným začátkem experimentů byly roztoky dále ředěny, při experimentu A měl zásobní roztok koncentraci olovnatých iontů 3 mg/l, v případě experimentu B měl finální zásobní roztok koncentraci zinečnatých iontů 30 mg/l.

Jako náplň, která bude simulovat zeminu, byl zvolen písek. Jedním z hlavních důvodů proč jsme zvolili písek, byla jeho velké propustnost. Díky které jsme mohli ověřit a sledovat migraci nanočástic Fe_0 v zemině. Dostupný písek byl vlhký, a proto

byl nejprve vysušen v peci. Po vysušení byl přeset na sítěch a rozdělen na dvě frakce. Na frakci s velikostí zrn vyšší než 200 μm a frakci s velikostí zrn menší než 200 μm . Frakce s velikostí zrn vyšší než 200 μm byla oddělena a důkladně propláchnuta destilovanou vodou, abychom se zbavili prachu a cizorodých látek na povrchu jednotlivých zrn, které by mohli ovlivnit výsledné koncentrace jednotlivých měřených látek. Po propláchnutí byla frakce opět vysušena v peci při teplotě 105 °C. Druhou část náplně kolony tvořily nanočásticemi Fe⁰ (LAC-14) smíchané s již ošetřeným pískem (frakcí se zrny většími než 200 μm) v poměru 1:4.

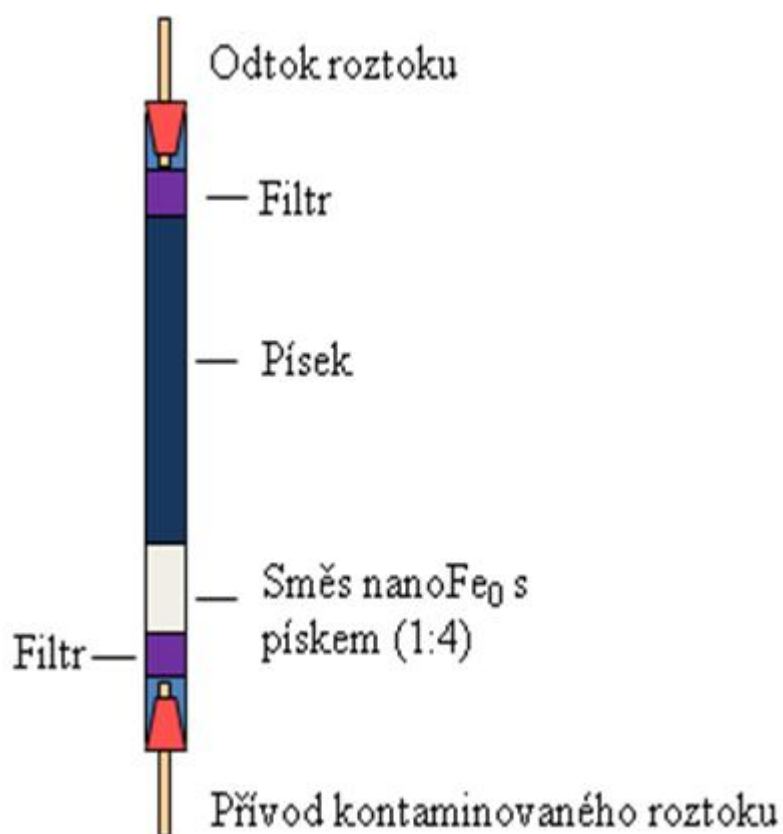
2.1.2 Příprava kolony

Schéma náplně a složení kolony je zobrazeno na obrázcích 18 a 19. Kolona se skládá ze skleněné trubičky, 2 kusů gumových zátek, 2 kousků molitanového filtru, gumových hadiček, písku a směsi písku s nanočásticemi nulamocného železa. Jako první byly vyrobeny uzávěry kolony z gumových zátek. Do každé zátky byla vyvrtána vrtačkou díra, kterou byla prostrčena gumová hadička (je třeba dávat pozor, aby díra nebyla moc velká a nešla utěsnit). Zátku dále podle potřeby nožem upravíme, aby nám správně pasovala do kolony. Další utěsnění bylo provedeno pomocí parafilmu. Poté byl do kolony vpraven molitanový filtr (při těchto pokusech byla použita obyčejná houbička na mytí nádobí). Hlavní část kolony tvořila směs nanoželezných částic a písku, která tvořila přibližně 20% objemu náplně kolony.



Obr. 18 Fotografie kolony

Namíchaná směs byla uchovávána v uzavřené plastové nádobě. A použité nanočástice železa (LAC-14) byly vyrobeny přibližně 45 dnů před namícháním směsi. Zbylou náplň kolony tvořil připravený písek. Váha jednotlivých vrstev je uvedena v tabulce 5. Pak už zbývá vložit filtr a utěsnit druhou stranu kolony stejným způsobem. Takto připravenou kolonu jsme použili k vlastním kolonovým experimentům.



Obr. 19 Schéma kolony

2.1.3 Spuštění kolonových testů

Bylo připraveno čerpadlo, na kterém byl nastaven zvolený průtok. Protože je průtok ovlivněn průměrem použitých hadiček, propustností a velikostí kolony musíme zvolený průtok ověřit měřením. Před spuštěním vlastního pokusu bylo nejprve třeba kolonu zapustit, aby byly odstraněny vzduchové bubliny. K zapuštění kolony byla použita destilovaná voda, která protékala kolonou po dobu jednoho dne. Na obrázku 20 vidíme celou aparaturu. Z obrázku je zřejmé, že voda byla vedena přes čerpadlo do kolony, která byla umístěna kolmo a voda protékala nejprve nanoželeznou směsí, poté pískem a nakonec na výstup, kde byly odebírány v pravidelných intervalech (1-2x denně) vzorky.

Tab. 5 Kolony

Kolona	Testovaná látka	Průměr kolony [mm]	Množství nanoželezná směs [g]	Množství písku [g]
Kolona A	Olovo	20	21	70
Kolona B	Zinek	14	6,6	41,5
Kolona C a D	Voda ze Stráže (VP26)	14	7	45

2.1.4 Odběr a měření vzorků

Vzorky z pokusů s laboratorně znečištěnou vodou zinkem a olovem byli odebírány téměř každý den po dobu 60-90 minut. Vzorky z kolony, kterou protékala voda ze Stráže pod Ralskem, byly odebírány 2x denně po dobu 40 minut. Vzorky byly odebírány do 100 mililitrových plastových lahviček. V takto odebraných vzorcích bylo změřeno pH. Poté byli vzorky olova a zinku připravovány na měření metodou ICP-OES. Do připravených lahviček bylo vždy odměřeno 30 ml odebraného vzorku, a poté přidán 1 ml kyseliny dusičné (HNO_3), kterým byl vzorek okyselen kvůli přesnějšímu měření. Příprava vzorků z kolony, kterou protékala voda ze Stráže pod Ralskem, probíhala podobně, pouze byl vzorek zředěn. Tyto vzorky pro měření se skládaly z 25 ml odebraného vzorku, 75 ml destilované vody a 1 ml kyseliny dusičné (HNO_3). Takto připravené vzorky byly změřeny metodou ICP-OES.



Obr. 20 Celá aparatura

2.2 Výsledky a diskuze

Výsledná koncentrace kovů u všech odebraných vzorků byla stanovena metodou ICP-OES

2.2.1 Experimenty s laboratorními roztoky

Celkem byly provedeny dva experimenty s laboratorně znečištěným vodným roztokem. První zkoumal, do jaké míry jsou schopné elementární železné nanočástice (LAC-14) imobilizovat olovo ve vodném roztoku (experiment A). Celý experiment trval 41 dní, průtok činil 0,014 ml/s. Během experimentu tedy proteklo kolonou 46,62 l vodného roztoku dusičnanu olovnatého o koncentraci 3 mg/l. Vzorky byly odebírány téměř každý den, kromě dvou víkendů. V tabulce 6 vidíme naměřené hodnoty koncentrací olova po protečení kolonou.

Tab. 6 Naměřené hodnoty kolony A

Vzorek	Doba průtoku		c(Pb)			c(Fe)		
	t[hod]	t[dny]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]
0	0,00	0	3,01	0,0145	100,00	0,052	0,0009	100,00
1	20,50	1	0,429	0,0021	14,25	0,03	0,0005	57,69
2	49,00	2	0,892	0,0043	29,63	0,023	0,0004	44,23
3	71,00	3	1,28	0,0062	42,52	0,093	0,0017	178,85
4	141,50	6	1,82	0,0088	60,47	0,15	0,0027	288,46
5	167,00	7	2,01	0,0097	66,78	0,083	0,0015	159,62
6	188,00	8	2,12	0,0102	70,43	0,049	0,0009	94,23
7	216,00	9	2,27	0,0110	75,42	0,093	0,0017	178,85
8	241,50	10	0,948	0,0046	31,50	0,122	0,0022	234,62
9	265,75	11	0,652	0,0031	21,66	0,102	0,0018	196,15
10	290,00	12	0,956	0,0046	31,76	0,048	0,0009	92,31
11	311,00	13	1,28	0,0062	42,52	0,027	0,0005	51,92
12	335,75	14	1,03	0,0050	34,22	0,04	0,0007	76,92
13	356,00	15	0,654	0,0032	21,73	0,028	0,0005	53,85
14	383,50	16	0,997	0,0048	33,12	0,066	0,0012	126,92
15	408,50	17	2,57	0,0124	85,38	0,038	0,0007	73,08
16	432,75	18	2,47	0,0119	82,06	0,07	0,0013	134,62
17	460,00	19	2,52	0,0122	83,72	0,069	0,0012	132,69

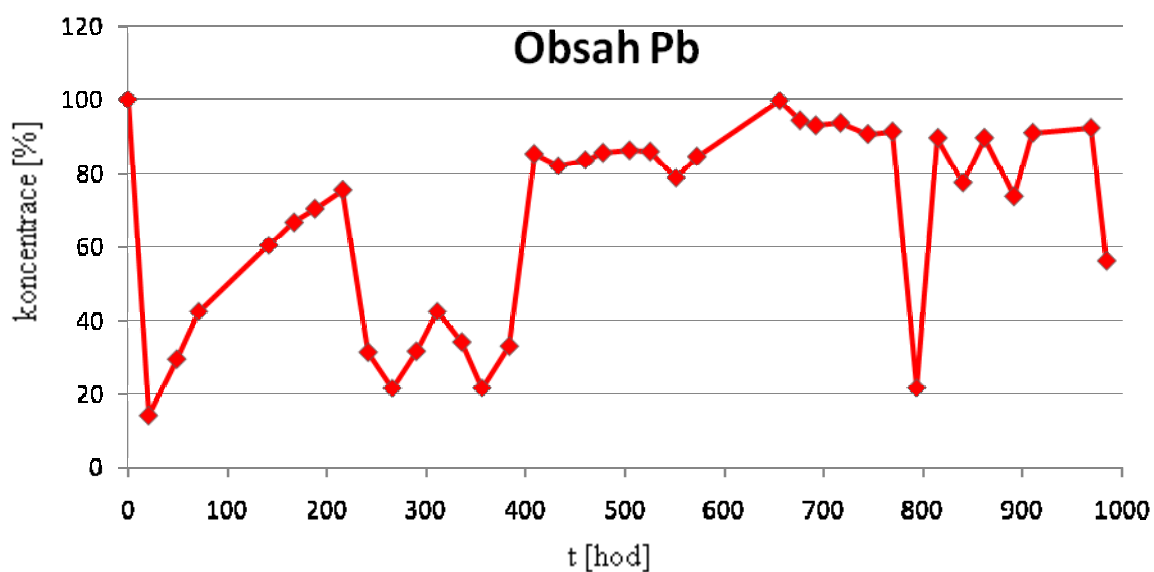
Vzorek	Doba průtoku		c(Pb)			c(Fe)		
	t[hod]	t[dny]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]
18	477,75	20	2,58	0,0125	85,71	0,031	0,0006	59,62
19	504,50	21	2,6	0,0125	86,38	0	0,0000	0,00
20	525,25	22	2,59	0,0125	86,05	0,012	0,0002	23,08
21	551,25	23	2,37	0,0114	78,74	0,037	0,0007	71,15
22	572,25	24	2,55	0,0123	84,72	0,028	0,0005	53,85
23	655,50	27	3	0,0145	99,67	0,026	0,0005	50,00
24	676,00	28	2,84	0,0137	94,35	0	0,0000	0,00
25	691,75	29	2,8	0,0135	93,02	0,122	0,0022	234,62
26	716,75	30	2,82	0,0136	93,69	0,07	0,0013	134,62
27	744,25	31	2,73	0,0132	90,70	0,038	0,0007	73,08
28	769,00	32	2,75	0,0133	91,36	0,176	0,0032	338,46
29	793,25	33	0,655	0,0032	21,76	0,266	0,0048	511,54
30	814,75	34	2,7	0,0130	89,70	0,097	0,0017	186,54
31	840,00	35	2,33	0,0112	77,41	0,065	0,0012	125,00
32	861,50	36	2,7	0,0130	89,70	0,025	0,0004	48,08
33	891,25	37	2,22	0,0107	73,75	0,07	0,0013	134,62
34	910,25	38	2,74	0,0132	91,03	0,023	0,0004	44,23
35	968,75	40	2,78	0,0134	92,36	0,013	0,0002	25,00
36	984,50	41	1,69	0,0082	56,15	0,051	0,0009	98,08

V tabulce 7 jsou uvedeny hodnoty pH při tomto experimentu.

Tab. 7 Hodnoty pH vzorků experimentu A

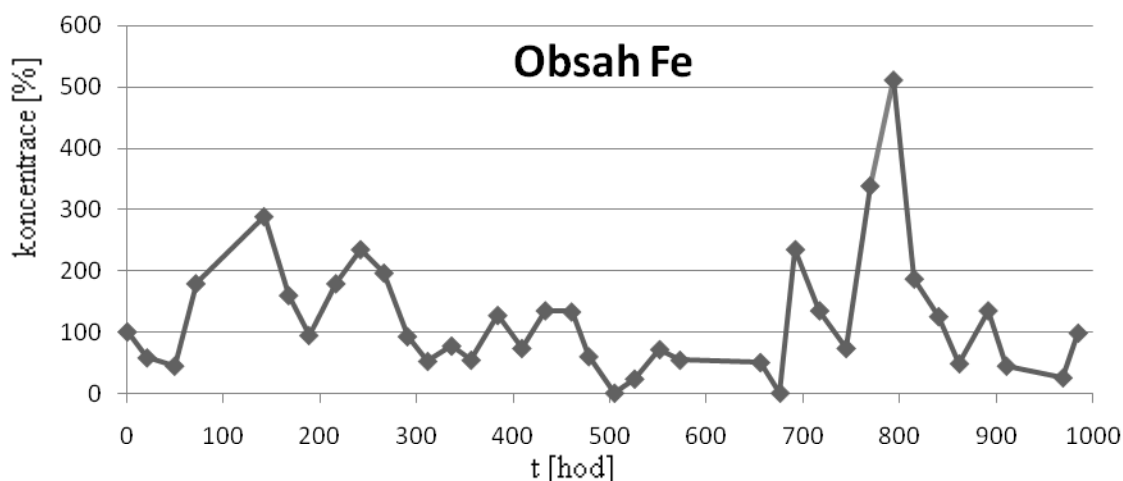
Vzorek	Doba průtoku		pH
	t[hod]	t[dny]	
0	0,00	0	6,990
1	20,50	1	7,013
2	49,00	2	6,703
3	71,00	3	6,847
4	141,50	6	6,932
5	167,00	7	6,420
6	188,00	8	6,145
7	216,00	9	6,224
8	241,50	10	6,878
9	265,75	11	6,582
10	290,00	12	6,329
11	311,00	13	6,367
12	335,75	14	6,234

Vzorek	Doba průtoku		pH
	t[hod]	t[dny]	
13	356,00	15	6,765
14	383,50	16	6,798
15	408,5	17	6,425
16	432,75	18	6,678
17	460	19	6,618
18	477,75	20	6,043
19	504,5	21	5,687
20	525,25	22	6,122
21	551,25	23	6,474
22	572,25	24	6,301
23	655,5	27	5,311
24	676	28	5,701
25	691,75	29	6,232
26	716,75	30	5,937
27	744,25	31	5,813
28	769	32	7,423
29	793,25	33	7,611
30	814,75	34	5,861
31	840	35	6,123
32	861,5	36	6,019
33	891,25	37	6,126
34	910,25	38	5,811
35	968,75	40	5,8
36	984,5	41	5,846



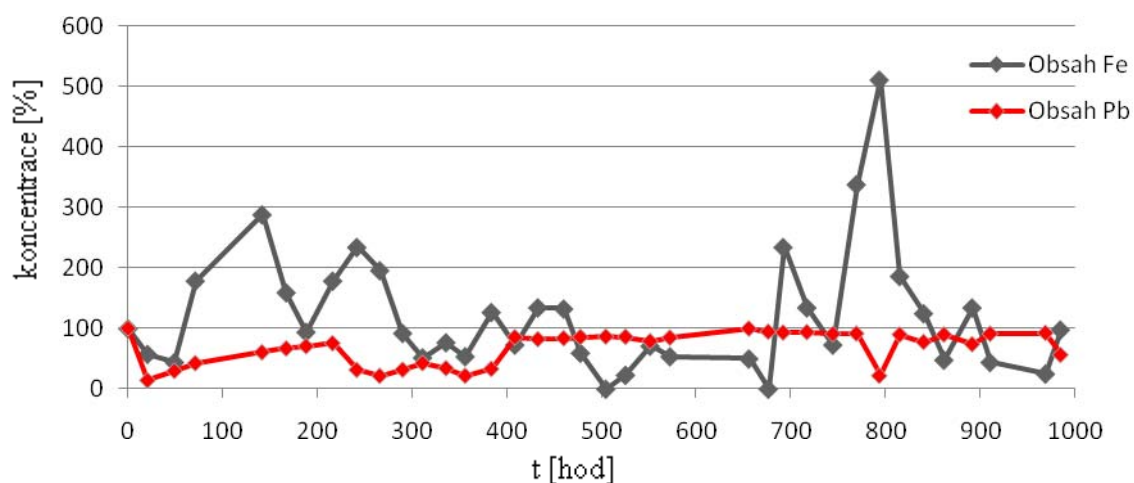
Graf. 1 Obsah olova na výstupu z kolony A

Z grafu 1 můžeme vypořodovat, že došlo k prudkému poklesu obsahu olova, který trval jeden den. Poté koncentrace olova opět pozvolna vzrůstala až na 75 procent původní hodnoty, ale po 216 hodinách experimentu došlo k prudkému poklesu koncentrace olova, který trval přibližně 9 dní, po těchto dnech došlo k vzrůstu koncentrace až na původní hladinu olova. Výjimkou byl vzorek odebraný po 33 dnech, kde došlo k výraznému poklesu obsahu olova (na 21,76 procenta), což mohlo být způsobeno uvolněním vysokého množství železných nanočástic jak můžeme vidět z grafu 2, koncentrace železa v tomto vzorku byla 5 krát vyšší než v původním vzorku.



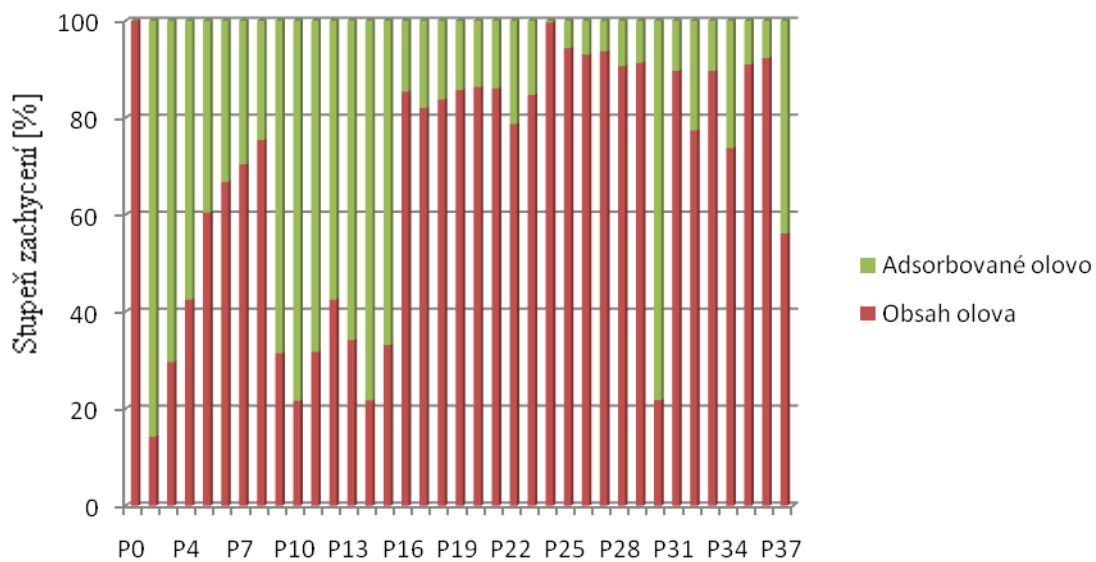
Graf. 2 Obsah železa na výstupu kolony A

Tuto souvislost si vysvětlují následovně: Při odběru vzorku na výstupu kolony do plastové lahvičky proniklo i vyšší množství železných nanočástic. Při ustálování rovnováhy v nově vzniklém systému došlo k úbytku olovnatých iontů, které se jednak adsorbovaly na povrchu částic a nejspíš i částečně došlo ke vzniku kovového olova. Tomu napovídá i mírně zvýšená hodnota pH tohoto vzorku. Pevné částice se usadily na dně a při pipetování při další úpravě vzorku už nebyly do vzorku k měření ICP-OES převedeny. Proto došlo v tomto bodě ke koncentračnímu úbytku Pb.



Graf. 3 Procentuálně vyjádřená koncentrace Pb a Fe oproti původním hodnotám

Následující graf znázorňuje procentuálně vyjádřené množství imobilizovaného olova v průběhu experimentu.



Graf. 4 Experiment A úspěšnost imobilizace

Druhý experiment probíhal podobně pouze místo míry imobilizace olova se testovala imobilizace zinku. Tento experiment trval 27 dní, průtok činil 0,012 ml/s. Během experimentu proteklo kolonou 28,02 l vodného roztoku dusičnanu zinečnatého o koncentraci 3 mg/l. V tabulce 8 jsou uvedeny naměřené hodnoty koncentrací zinku po protečení kolonou.

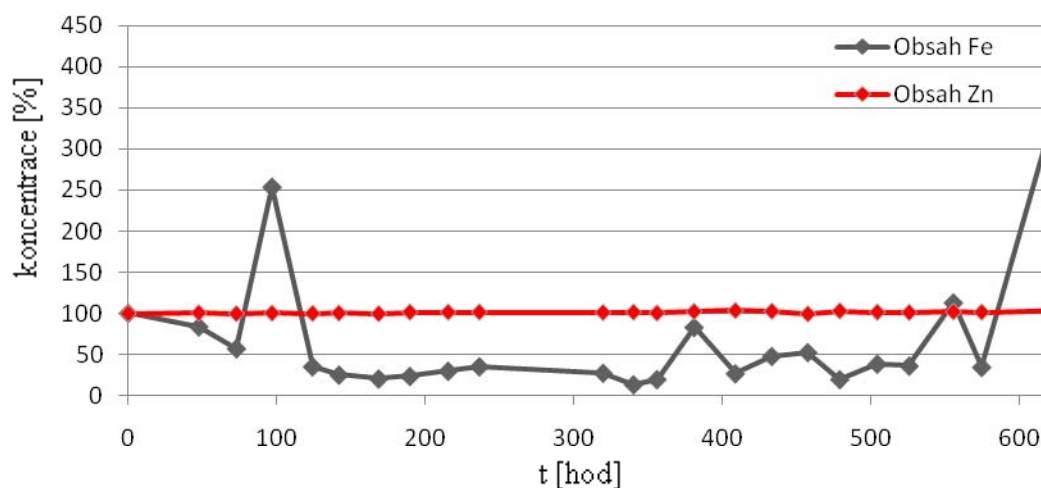
Tab. 8 Naměřené hodnoty kolony B

Vzorek	Doba průtoku		c(Zn)			c(Fe)		
	t[hod]	t[dny]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]
0	0,00	0	27,7	0,4236	100,00	0,128	0,0023	100,00
1	47,50	2	27,9	0,4267	100,72	0,107	0,0019	83,59
2	72,75	3	27,6	0,4221	99,64	0,073	0,0013	57,03
3	96,75	4	27,8	0,4251	100,36	0,324	0,0058	253,13
4	124,00	5	27,7	0,4236	100,00	0,045	0,0008	35,16
5	141,75	6	27,8	0,4251	100,36	0,032	0,0006	25,00
6	168,50	7	27,6	0,4221	99,64	0,026	0,0005	20,31
7	189,50	8	28,1	0,4297	101,44	0,03	0,0005	23,44
8	215,25	9	28,1	0,4297	101,44	0,038	0,0007	29,69
9	236,25	10	28,1	0,4297	101,44	0,045	0,0008	35,16
10	319,50	13	28	0,4282	101,08	0,035	0,0006	27,34
11	340,00	14	28,1	0,4297	101,44	0,017	0,0003	13,28
12	355,75	15	27,8	0,4251	100,36	0,025	0,0004	19,53
13	380,75	16	28,3	0,4328	102,17	0,106	0,0019	82,81
14	408,50	17	28,6	0,4374	103,25	0,034	0,0006	26,56
15	433,00	18	28,4	0,4343	102,53	0,061	0,0011	47,66
16	457,25	19	27,5	0,4206	99,28	0,067	0,0012	52,34
17	478,75	20	28,5	0,4358	102,89	0,025	0,0004	19,53
18	504,00	21	28,1	0,4297	101,44	0,049	0,0009	38,28
19	525,50	22	28	0,4282	101,08	0,046	0,0008	35,94
20	555,25	23	28,2	0,4313	101,81	0,144	0,0026	112,50
21	574,25	24	28,1	0,4297	101,44	0,044	0,0008	34,38
22	632,75	26	28,7	0,4389	103,61	0,518	0,0093	404,69
23	648,50	27	28,4	0,4343	102,53	0,153	0,0027	119,53

V tabulce 9 jsou uvedeny hodnoty pH experimentu B.

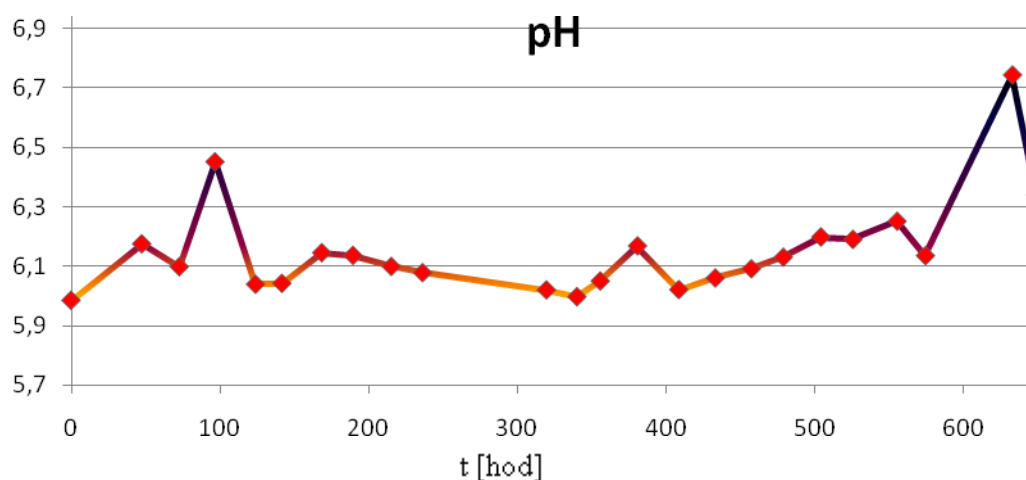
Tab. 9 Hodnoty pH vzorků experimentu B

Vzorek	Doba průtoku		pH
	t[hod]	t[dny]	
0	0,00	0	5,985
1	47,50	2	6,175
2	72,75	3	6,098
3	96,75	4	6,451
4	124,00	5	6,039
5	141,75	6	6,042
6	168,50	7	6,145
7	189,50	8	6,136
8	215,25	9	6,099
9	236,25	10	6,078
10	319,50	13	6,020
11	340,00	14	5,997
12	355,75	15	6,050
13	380,75	16	6,168
14	408,50	17	6,021
15	433,00	18	6,060
16	457,25	19	6,091
17	478,75	20	6,130
18	504,00	21	6,198
19	525,50	22	6,190
20	555,25	23	6,251
21	574,25	24	6,135
22	632,75	26	6,743
23	648,50	27	6,340



Graf. 5 Procentuálně vyjádřená koncentrace Zn a Fe oproti původním hodnotám

Experiment se zinkem dopadl z hlediska imobilizace poměrně neúspěšně. Koncentrace zinečnatých iontů na výstupu z kolony nepoklesla ani v prvních dnech počátku experimentu. Bylo to způsobeno tím, že průtok kontaminované vody kolonou byl při tomto uspořádání větší a zdržení v koloně nebylo dostačující, aby došlo k adsorpci zinečnatých iontů na povrchu nanočástic. Navíc byly železné nanočástice už poměrně zoxidované, a tak se zinečnaté ionty nebyly schopny srážet vlivem zvýšení pH, k němuž v podstatě nedošlo (kromě podobných výkyvů vysvětlených u experimentu s olovem). Protože nebylo vzhledem k závadě na ICP-OES odebrané vzorky možné průběžně analyzovat, bylo odebráno poměrně velké množství vzorků úplně zbytečně.



Graf. 6 Hodnoty pH vzorků experimentu B

2.2.2 Experiment se znečištěnou vodou ze Stráže pod Ralskem

Kolonami C a D byla testována schopnost imobilizovat kovy z reálně znečištěného vzorku vody (VP 26) ze Stráže pod Ralskem. Při experimentu C byla použita kolona, která byla vytvořena měsíc předem s cílem pozorovat, jestli tato skutečnost má vliv na imobilizační schopnosti železných nanočástic. Tento experiment trval 7 dní. Průtok kolonou činil 0,0294 ml/s, během experimentu proteklo kolonou 15,61 l znečištěné vody. V tabulkách 10a, 10b a 11 jsou uvedeny hodnoty naměřené při tomto experimentu.

Tab.10a Naměřené hodnoty kolony C

Vzorek	Doba průtoku		c(As)			c(Mo)		
	t[hod]	t[dny]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]
0	0,00	0	0,424	0,0057	100,00	0,065	0,0007	100,00
1	11,48	1	0,075	0,0010	17,69	0,033	0,0003	50,77
2	24,20	2	0,078	0,0010	18,40	0,033	0,0003	50,77
3	33,95	2	0,075	0,0010	17,69	0,035	0,0004	53,85
4	48,78	3	0,075	0,0010	17,69	0,034	0,0004	52,31
5	59,53	3	0,067	0,0009	15,80	0,032	0,0003	49,23
6	73,86	4	0,067	0,0009	15,80	0,034	0,0004	52,31
7	84,38	4	0,078	0,0010	18,40	0,034	0,0004	52,31
8	100,20	5	0,068	0,0009	16,04	0,032	0,0003	49,231
9	122,18	6	0,073	0,0010	17,22	0,036	0,0004	55,385
10	147,50	7	0,074	0,0010	17,45	0,034	0,0004	52,308

Tab.10b Naměřené hodnoty kolony C

Vzorek	Doba průtoku		c(Tl)			c(Cd)		
	t[hod]	t[dny]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]
0	0,00	0	0,038	0,00019	100,00	0,013	0,000116	100,00
1	11,48	1	0,029	0,00014	76,32	0,01	0,000089	76,92
2	24,20	2	0,023	0,00011	60,53	0,01	0,000089	76,92
3	33,95	2	0,027	0,00013	71,05	0,01	0,000089	76,92
4	48,78	3	0,028	0,00014	73,68	0,01	0,000089	76,92
5	59,53	3	0,034	0,00017	89,47	0,01	0,000089	76,92
6	73,86	4	0,027	0,00013	71,05	0,01	0,000089	76,92
7	84,38	4	0,031	0,00015	81,58	0,01	0,000089	76,92
8	100,20	5	0,027	0,00013	71,05	0,009	0,000080	69,231
9	122,18	6	0,028	0,00014	73,68	0,01	0,000089	76,923
10	147,50	7	0,033	0,00016	86,84	0,01	0,000089	76,923

Tab. 11 Hodnoty pH vzorků experimentu C

Vzorek	Doba průtoku		pH
	t[hod]	t[dny]	
0	0,00	0	2,431
1	11,48	1	2,494
2	24,20	2	2,506
3	33,95	2	2,475
4	48,78	3	2,471
5	59,53	3	2,424
6	73,86	4	2,444
7	84,38	4	2,432
8	100,20	5	2,469
9	122,18	6	2,461
10	147,50	7	2,495

K porovnání byl proveden experiment D s čerstvě připravenou kolonou, který trval 4 dny. Průtok jsme nastavili stejný, jako při experimentu C. Hodnoty tohoto experimentu jsou uvedeny v tabulkách 12a, 12b a 13.

Tab.12a Naměřené hodnoty kolony D

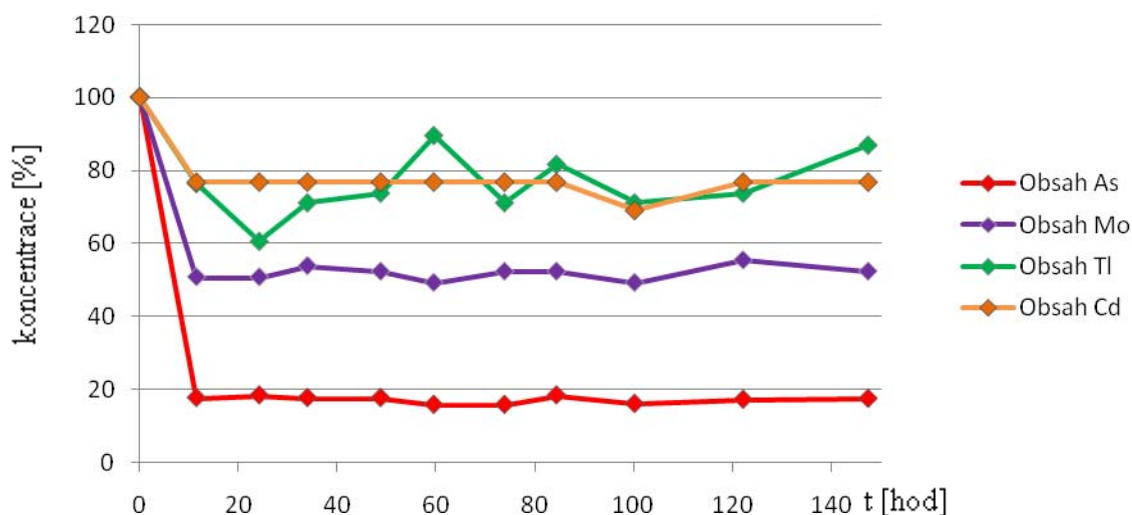
Vzorek	Doba průtoku		c(As)			c(Mo)		
	t[hod]	t[dny]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]
0	0,00	0	0,424	0,0057	100,00	0,065	0,0007	100,00
1	16,65	1	0,066	0,0009	15,57	0,031	0,0003	47,69
2	23,75	2	0,078	0,0010	18,40	0,032	0,0003	49,23
3	38,42	2	0,069	0,0009	16,27	0,033	0,0003	50,77
4	47,58	3	0,07	0,0009	16,51	0,033	0,0003	50,77
5	65,75	3	0,069	0,0009	16,27	0,032	0,0003	49,23
6	71,25	4	0,077	0,0010	18,16	0,035	0,0004	53,85
7	89,00	4	0,067	0,0009	15,80	0,035	0,0004	53,85

Tab.12b Naměřené hodnoty kolony D

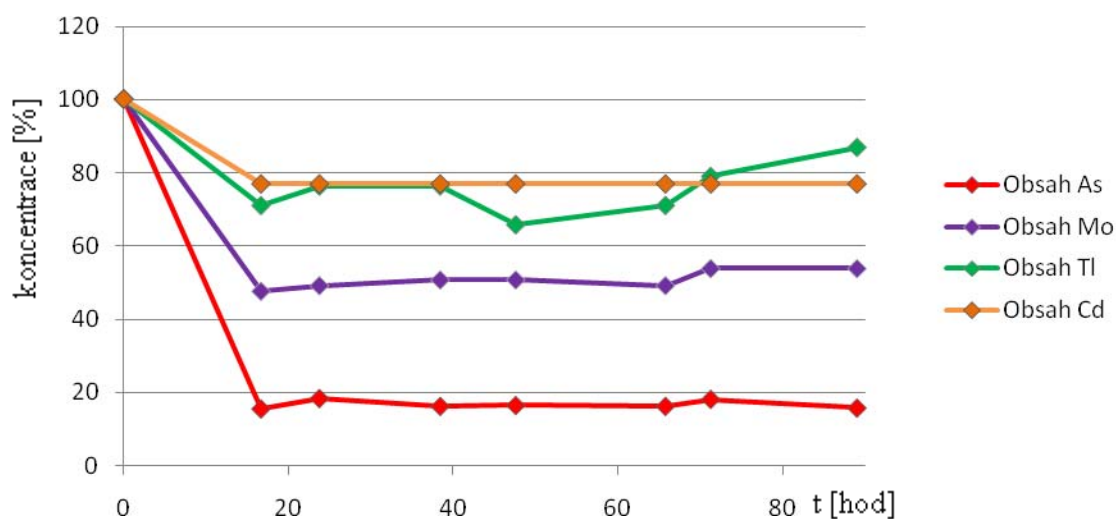
Vzorek	Doba průtoku		c(Tl)			c(Cd)		
	t[hod]	t[dny]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]	[mg/l]	[mmol/l]	[%]
0	0,00	0	0,038	0,00019	100,00	0,013	0,000116	100,00
1	16,65	1	0,027	0,00013	71,05	0,01	0,000089	76,92
2	23,75	2	0,029	0,00014	76,32	0,01	0,000089	76,92
3	38,42	2	0,029	0,00014	76,32	0,01	0,000089	76,92
4	47,58	3	0,025	0,00012	65,79	0,01	0,000089	76,92
5	65,75	3	0,027	0,00013	71,05	0,01	0,000089	76,92
6	71,25	4	0,03	0,00015	78,95	0,01	0,000089	76,92
7	89,00	4	0,033	0,00016	86,84	0,01	0,000089	76,92

Tab. 13 Hodnoty pH vzorků experimentu D

Vzorek	Doba průtoku		pH
	t[hod]	t[dny]	
0	0,00	0	2,431
1	11,48	1	2,545
2	24,20	2	2,540
3	33,95	2	2,552
4	48,78	3	2,551
5	59,53	3	2,557
6	73,86	4	2,557
7	84,38	4	2,560



Graf. 7 Procentuálně vyjádřená změna koncentrace kovů v experimentu C



Graf. 8 Procentuálně vyjádřená změna koncentrace kovů v experimentu D

Při experimentech s reálným vzorkem důlní vody ze Stráže pod Ralskem obsahující velké množství kyselé důlní vody byl nakonec z časových důvodů zvolen vyšší průtok než bylo vhodné, a tak výsledky z těchto pokusů nejsou při tomto uspořádání příliš pozitivní. Hodnota pH se zvýšila pouze o jednu desetinu jednotky, konkrétně z hodnoty 2,43 na 2,54 a na této hodnotě se ustálila. Koncentrace většiny sledovaných kovů ve vzorku se prakticky nesnížily. Bilancujeme-li poměrně velké množství vody, které prošlo kolonou, vzhledem k množství nanočástic v pískovém filtru kolony, je to pochopitelné. Nicméně tento experiment posloužil jako poučení pro

další podobné pokusy. Přesto však bylo dosaženo určitých dílčích výsledků, a to pro arsen, jehož koncentrace se snížila na 20 % a udržela se na této hodnotě v průběhu celého experimentu. Dále došlo k poměrně významnému úbytku koncentrace molybdenu, thalia a kadmia. Takto stabilní pokles koncentrace arsenu lze vysvětlit vznikem sloučenin Fe_3AsO_3 a Fe_3AsO_4 na povrchu nanočástic a jejich pevné vazbě k částicím. Při sledování koncentrace železa se v podstatě vůbec se nepotvrdil předpoklad, že by se železné částice rozpouštěly a uvolňovaly z kolony.

Závěr

Bakalářská práce byla zaměřena na ověření schopnosti železných nanočástic imobilizovat těžké kovy ve vodných roztocích. Cílem pokusů bylo ověřit imobilizační schopnosti nového typu nanočástic železa vyrobených v Centru pro výzkum nanomateriálů na Univerzitě Palackého v Olomouci.

V době, kdy už bylo třeba začít provádět experimenty, byly k dispozici pouze nanočástice typu LAC-14, které byly už cca měsíc skladované pod vodou, což mělo za důsledek to, že byly ve velké míře zoxidované. Tento fakt do jisté míry ovlivnil výsledky experimentů.

Imobilizační schopnosti železných nanočástic byly ověřovány pomocí kolonových testů. Nejprve byla imobilizace testována na laboratorně připravených roztocích olova a zinku a následně na vzorku reálně znečištěné vody ze Stráže pod Ralskem, která byla znečištěna chemickou těžbou uranu.

Při pokusech s olovem došlo k prudkému poklesu obsahu olova, který trval jeden den. Poté koncentrace olova opět pozvolna vzrůstala až na 75 % původní hodnoty.

Experiment se zinkem dopadl z hlediska imobilizace poměrně neúspěšně. Koncentrace zinečnatých iontů na výstupu z kolony nepoklesla ani v prvních dnech počátku experimentu. Bylo to způsobeno tím, že průtok kontaminované vody kolonou byl při tomto uspořádání větší a zdržení v koloně nebylo dostačující, aby došlo k adsorpci a srážení zinečnatých iontů na povrchu nanočástic.

Při experimentech s reálným vzorkem důlní vody ze Stráže pod Ralskem, obsahující velké množství rozpuštěných těžkých kovů, bylo dosaženo dobrých výsledků pro arsen, jehož koncentrace se snížila na 20 % a udržela se na této hodnotě v průběhu celého experimentu. Takto stabilní pokles koncentrace arsenu lze vysvětlit vznikem sloučenin Fe_3AsO_3 a Fe_3AsO_4 na povrchu nanočástic a jejich pevné vazbě k částicím. Dále došlo k poměrně významnému úbytku koncentrace molybdenu, thalia a kadmia. Při sledování koncentrace železa, během těchto pokusů se se nepotvrdil předpoklad, že by se železné částice rozpouštěly a uvolňovaly z kolony.

V rámci práce byla navržena a optimalizována metodika kolonových pokusů pro ověření využití nanoželeza k imobilizaci kovů. I přes určité komplikace se podařilo zjistit, že pomocí železných nanočástic lze s poměrně dobrou účinností imobilizovat například arsen a olovo.

Literatura

- [1] BENCKO, V.; CIKRT, M.; LENER, J. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. 2. vyd. 1995. ISBN 80-7169-150-x.
- [2] Heavy Metal Toxicity. [online], 6. 12. 2003 [cit. 2009-02-20]. Dostupné na www: < <http://www.lef.org/protocols/prtcl-156.shtml> >
- [3] Heavy metal (chemistry). [online]., 5. 1. 2009 [cit. 2009-02-20]. Dostupné na www: < http://en.wikipedia.org/wiki/Heavy_metals >
- [4] Olovo. [online]., 20.2.2009 [cit. 2009-03-01]. Dostupné na www: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Olovo>>
- [5] IRZ-Integrovaný registr znečištění. [online]., 2005 [cit. 2009-03-01]. Dostupné na www: < <http://www.irz.cz/obsah/ohlasovane-latky> >
- [6] Arsen. [online]., 25.2.2009 [cit. 2009-03-04]. Dostupné na www: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Arsen>>
- [7] Kadmium. [online]., 5.1.2009 [cit. 2009-03-05]. Dostupné na www: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Kadmium>>
- [8] Zinek. [online]., 27.2.2009 [cit. 2009-03-07]. Dostupné na www: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Zinek>>
- [9] ICP-OES. [online]., 11.4.2009 [cit. 2009-05-13]. Dostupné na www: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/ICP-OES>>
- [10] ČERNÍK, M.; KLÍMKOVÁ, Š.; LACINOVÁ, L. : Použití nanoželeza pro neutralizaci kyselých roztoků in-situ. In BURKHARD, J.; HALOUSKOVÁ, O. (eds.). *Sanační Technologie X*. Uherské Hradiště, 22.-24.5. 2007. Chrudim: Ekomonitor, 2007, p. 17-21. ISBN 978-80-86832-26-5.
- [11] Ling Li et al., *Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review*; Critical Reviews in Environmental Science and Technology
- [12] Liu, Y.Q., Majetich, S.A., Tilton, R.D., Sholl, D.S., and Lowry, G.V. *TCE dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties*, Environ. Sci. Technol. 39, 1338, 2005.
- [13] Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., and Amonette, J.E. *Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics*, Environ. Sci. Technol. 39, 1221, 2005.
- [14] Liu, Z.L., Wang, H.B., Lu, Q.H., Du, G.H., Peng, L., Du, Y.Q., Zhang, S.M., and Yao, K.L. *Synthesis and characterization of ultrafine well-dispersed magnetic nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. 283, 258, 2004.
- [15] Carpenter, E. E. *Iron nanoparticles as potential magnetic carriers*, J. Magn. Magn. Mater. 225, 17, 2001.

- [16] Uegami, M., Kawano, J., Kakuya, K., Okita, T., and Okinaka, K. *Iron composite particles for purifying soil or groundwater*. Eur. Patent Appl. 2004.
- [17] Chang, Y.C., and Chen, D.H., *Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions*, J. Colloid and Interface Sci. 283, 446, 2005.
- [18] Sudakar, C., and Kutty, T.R.N. *Structural and magnetic characteristics of cobalt ferrite-coated nano-fibrous γ - Fe_2O_3* , J. Magn. Magn. Mater. 279, 363, 2004.
- [19] Teng, X.W., and Yang, H. *Synthesis of face-centered tetragonal FePt nanoparticles and granular films from Pt@ Fe_2O_3 core-shell nanoparticles*, J. Am. Chem. Soc. 125, 14559, 2003.
- [20] Signoretti, S., Del Bianco, L., Pasquini, L., Matteucci, G., Beeli, C., and Bonetti, E. *Electron holography of gas-phase condensed Fe nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. 262, 142, 2003.
- [21] He, P., and Zhao, D.Y., *Preparation and characterization of a new class of starchstabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water*, Environ. Sci. Technol. 39, 3314, 2005.
- [22] Kecskes, L.J., and Woodman, R.H. *Effect of powder characteristics on the sinterability of microwave-plasma-synthesized iron nanopowders*, Scripta Mater. 48, 1041, 2003.
- [23] Li, F., Vipulanandan, C., and Mohanty, K.K. *Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene*, Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. 223, 103, 2003.
- [24] Wang, Z.H., Choi, C.J., Kim, B.K., Kim, J.C., and Zhang, Z.D. *Microstructure and magnetic property of Fe–Co nanoparticles prepared by chemical vapor condensation process*, J. Alloys Compounds 351, 319, 2003.
- [25] Zhang, W.X. *Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview*, J. Nanoparticle Res. 5, 323, 2003.
- [26] Schrick, B., Hydutsky, B.W., Blough J.L., and Mallouk, T.E. *Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater*, Chem. Mater. 16, 2187, 2004.
- [27] Zhang, W.X., Wang, C.B., and Lien, H.L. *Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles*, Catalysis Today 40, 387, 1998.
- [28] BARABASZOVÁ, K. *Nanotechnologie a nanomateriály*. 1st ed. 2006. ISBN 80-248-1210-X.

- [29] Choa, Y. H., Nakayama, T., Sekino, T., and Niihara, K. *Synthesis and mechanical/magnetic properties of nano-grained iron-oxides prepared with an inert gas condensation and pulse electric current sintering process*, Metals Mater. (Seoul)5, 135, 1999.
- [30] Nakayama, T., Yamamoto, T.A., Choa, Y.H., and Niihara, K. *Synthesis and magnetic properties of nanocluster composite*, Cera. Trans. 108, 257, 2000.
- [31] Nakayama, T., Choa, Y.H., Yamamoto, T.A., and Niihara, K. *Nanocrystalline iron oxide manufactured by IGC-PECS process*, Funtai oyobi Funmatsu Yakin 45, 1207, 1998.
- [32] Wang, H.B., Wang, X.Y., Zhang, J.H., and Xu, Z.Y. *Internal friction of nanograined Fe–25%Ni alloy bulk*, Jinshu Xuebao 40, 523, 2004.
- [33] Gleiter, H. *Nanocrystalline materials*, Prog. Mater. Sci. 33, 223, 1989.
- [34] Sanchez-Lopez, J.C., Justo, A., Fernandez, A., Conde, C.F., and Conde, A. *Preparation and thermal evolution of vapor-condensed nanocrystalline iron*, Philos.Mag. B Phys. Condens. Matter 76, 663, 1997.
- [35] Sus-Ryszkowska, M., Wejrzanowski, T., Pakiel, Z., and Kurzydowski, K.J. *Microstructure of ECAP severely deformed iron and its mechanical properties*, Mater. Sci. Eng. A369, 151, 2004.
- [36] Dallimore, M.P. *Mechanochemical processing—A versatile, low cost technology for the manufacture of nano-powders*, Mater. Technol. 14, 4, 1999.
- [37] Del Bianco, L., Hernando, A., Navarro, E., and Pasquini, L. *Structural configuration and magnetic effects in as-milled and annealed nanocrystalline*, J. Phys. IV Proc. 8, 107, 1998.
- [38] Malow, T.R., Koch, C.C., Miraglia, P.Q., and Murty, K.L. *Compressive mechanical behavior of nanocrystalline Fe investigated with an automated ball indentation technique*, Mater. Sci. Eng. A252, 36, 1998.
- [39] Tao, N.R., Sui, M.L., Lu, J., and Lu, K. *Surface nanocrystallization of iron induced by ultrasonic shot peening*, Nano Struc. Mater. 11, 433, 1999.
- [40] Wiggins, J., Carpenter, E.E., and O'Connor, C.J. *Phenomenological magnetic modeling of Au:Fe:Cu nano-onions*, J. Appl. Phys. 87, 5651, 2000.
- [41] Song, G.P., Bo, J., and Guo, R. *The characterization and property of polystyrene compounding of α -Fe₂O₃ in the nano-scale*, Colloid Polym. Sci. 282, 656, 2004.
- [42] Jiang, W.Q., Yang, H.C., Yang, S.Y., Horng, H.E., Hung, J.C., Chen, Y.C., and Hong, C.Y. *Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible*, J. Magn. Magn. Mater. 283, 210, 2004.

- [43] Kim, D.K., Zhang, Y., Voit, W., Rao, K.V., Kehr, J., Bjelke, B., and Muhammed, M. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for bio-medical applications, *Scripta Mater.* 44, 1713, 2001.
- [44] Choi, C.J., Dong, X.L., and Kim, B.K. Characterization of Fe and Co nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation, *Scripta Mater.* 44, 2225, 2001.
- [45] Choi, C.J., Dong, X.L., and Kim, B.K. Microstructure and magnetic properties of Fe nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation. *Mater. Trans.* 42, 2046, 2001.
- [46] Natter, H., Schmelzer, M., Löffler, M.S., Krill, C.E., Fitch, A., and Hempelmann, R. Grain-growth kinetics of nanocrystalline iron studied in situ by synchrotron realtime X-ray diffraction, *J. Phys. Chem. B* 104, 2467, 2000.
- [47] Makela, J.M., Keskinen, H., Forsblom, T., and Keskinen, J., *Generation of metal and metal oxide nanoparticles by liquid flame spray process*, *J. Mater. Sci.* 39, 2783, 2004.
- [48] Glavee, G.N., Klabunde, K.J., Sorensen, C., and Hadjipanayis, G.C. *Chemistry of borohydride reduction of iron(II) and iron(III) ions in aqueous and nonaqueous media. Formation of nanoscale Fe, FeB and Fe₂B powders*, *Inorg. Chem.* 34, 28, 1995.
- [49] Choe, S., Chang, Y.Y., Hwang, K.Y., and Khim, J. *Kinetics of reductive denitrification by nanoscale zero-valent iron*, *Chemosphere* 41, 1307, 2000.
- [50] Elliott, D.W., and Zhang, W.X. *Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment*, *Environ. Sci. Technol.* 35, 4922, 2001.
- [51] Kanel, S.R., Manning, B., Charlet, L., and Choi, H., *Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron*, *Environ. Sci. Technol.* 39, 1291, 2005.
- [52] Ponder, S.M., Darab, J.G., and Mallouk, T.E. *Remediation of Cr (IV) and Pb(II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron*, *Environ. Sci. Technol.* 34, 2564, 2000.
- [53] Ponder, S.M., Darab, J.G., Bucher, J., Caulder, D., Craig, I., Davis, L., Edelstein, N., Lukens, W., Nitsche, H., Rao, L.F., Shuh, D.K., and Mallouk, T.E. *Surface chemistry and electrochemistry of supported zero-valent iron nanoparticles in the remediation of aqueous metal contaminants*, *Chem. Mater.* 13, 479, 2001.
- [54] Dixit, S., and Hering, J.G. *Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility*, *Environ. Sci. Technol.* 37, 4182, 2003.

Seznam příloh

Příloha č.1	Výpočet navážky dusičnanů
Příloha č. 2	Grafické znázornění pH na výstupu kolony C a D

Příloha č. 1 Výpočet navážky dusičnanů pro pracovní roztoky

- požadovaná koncentrace $c = 3 \text{ g/l}$
- objem roztoku 1 l
- molární hmotnost dusičnanu: $M_r(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 331,2 \text{ g/mol}$;
 $M_r(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) = 297,48 \text{ g/mol}$
- molární hmotnost kovů dle periodické tabulky
 $M_r(\text{Pb}) = 207,2 \text{ g/mol}$;
 $M_r(\text{Zn}) = 65,38 \text{ g/mol}$

Pb 3 g.....207,2 g/mol

Pb $(\text{NO}_3)_2$ $m_1 \text{ g}.....331,2 \text{ g/mol}$

$$m_1 = (m(\text{Pb}) * M_r(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) / M_r(\text{Pb}))$$

$$m_1 = (3 * 331,2) / 207,2$$

$$m_1 = 4,795 \text{ g}$$

Abychom získali roztok s koncentrací olova 3 g/l musíme přidat do 1 l destilované vody $4,795 \text{ g}$ dusičnanu olovnatého.

Zn 3 g.....65,38 g/mol

Zn $(\text{NO}_3)_2$ $m_2 \text{ g}.....297,48 \text{ g/mol}$

$$m_2 = (m(\text{Zn}) * M_r(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2) / M_r(\text{Zn}))$$

$$m_2 = (3 * 297,48) / 65,38$$

$$m_2 = 13,65 \text{ g}$$

Abychom získali roztok s koncentrací olova 3 g/l musíme přidat do 1 l destilované vody $4,795 \text{ g}$ dusičnanu olovnatého.

Příloha č. 2 Grafické znázornění pH na výstupu kolony C a D

